



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİSÜLFİT-BAĞLI KOVALENT ORGANİK  
POLİMERLER KULLANILARAK SULU  
SOLUSYONDAN TOKSİK KATYONİK  
TEKSTİL BOYALARININ SEÇİCİ OLARAK  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**Mehmet Şahin ATAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim  
Dalı**

**Ocak-2017  
KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

**TEZ KABUL VE ONAYI**

Mehmet Şahin ATAŞ tarafından hazırlanan “Disülfid-Bağlı Kovalent Organik Polimerler Kullanarak Sulu Solüsyondan Toksik Katyonik Tekstil Boyalarının Seçici Olarak Uzaklaştırılması” adlı tez çalışması 30/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy birliği~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Başkan**

Prof. Dr. Mesut UYANER

**Danışman**

Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

**Üye**

Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA

**İmza**



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Öğretim Elemanı Yetiştirme Programı tarafından 2015-ÖYP-128 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Mehmet Şahin ATAŞ

Tarih: 30.01.2017

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# DİSÜLFİT-BAĞLI KOVALENT ORGANİK POLİMERLER KULLANILARAK SULU SOLUSYONDAN TOKSİK KATYONİK TEKSTİL BOYALARININ SEÇİCİ OLARAK UZAKLAŞTIRILMASI

**Mehmet Şahin ATAŞ**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ**

**2017, 74 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Mesut UYANER**

**Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ**

**Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA**

Bu çalışmada, COP-65 ve COP-66 olarak adlandırılan iki ayrı disülfid-bağlı kovalent organik polimer (COP) oksidatif birleştirme yöntemi ile üretilmiştir. Sentezlenen polimerlerin sulu çözeltilerden toksik tekstil boya larını giderme performansları incelenmiştir. Polimerler, Taramalı Elektron mikroskobu (SEM), Branauer-Emmett-Teller (BET), Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR), elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapısal, morfolojik ve barındırdıkları elementler arasındaki kimyasal bağlar açısından karakterize edilmiştir. FT-IR sonuçları, monomerlerin reaksiyona girerek oluşan disülfid-bağları aracılığı ile ağ yapılı bir malzeme üretildiği gösterilmiştir. Buna ek olarak polimerleşme reaksiyonu elementel analiz sonuçları ile desteklenmiştir. Polimerlerin gözenek boyutları yüzey alanı ölçümleri ile ortaya çıkarılmış, sonuçlar COP-65'in COP-66'ya göre daha yüksek yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutlarında oluştuğunu göstermiştir. COP-65 ve COP-66'nın boya adsorplama performansları iki ayrı sınıf boya Ultra Viyole – Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla anyonik (Alizarin sarısı (AY), metil turuncusu (MO) ve turuncu G (OG)) ve katyonik (metilen mavisi (MB), rodamin B (RB) ve kristal mor (CV)) boyalar kullanılmıştır. Çalışmada boya giderimi, çözeltide bulunan başlangıç boya konsantrasyonu, çözeltilinin pH değeri, ortam sıcaklığı ve çözelti-polimer temas süresi parametreleri göz önüne alınarak incelenmiştir. Yapılan çalışma, COP-65 ve COP-66 polimerlerinin özellikle katyonik boyalara karşı seçici bir aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum sentezlenen malzeme ve kullanılan boyanın elektriksel yükleri esas alınarak açıklanmıştır. Adsorplama deneyleri başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve temas süresinin belirli bir noktaya kadar artması ile boya tutum miktarının da arttığını göstermiştir. Polimerlerce en fazla adsorplanan boya CV boyası olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında COP-65 polimeri COP-66'ya göre daha fazla miktarda boya tutabilmiş ve 100 mg COP-65'in 500 mg/L konsantrasyonda CV çözeltisinden pH=8,0'da 70 °C'de ve 300 dk.'da 13,4 mg/g miktarda boya adsorplayabildiği ortaya koyulmuştur. Polimerlerin tekrarlı kullanım deneyleri, döngü sayısı arttıkça hem tutulabilen hem de geri bırakılabilen boya miktarında kademeli bir düşüş olduğunu göstermektedir. Son olarak adsorpsiyon davranışının Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Disülfid-bağlı kovalent organik polimer, Atık boya giderimi, Adsorpsiyon, Katyonik boyalar, Kristal mor

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

# **SELECTIVE REMOVAL OF TOXIC CATIONIC TEXTILE DYES FROM AQUEOUS SOLUTION USING DISULFIDE-LINKED COVALENT ORGANIC POLYMERS**

**Mehmet Şahin ATAŞ**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ**

**2017, 74 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Mesut UYANER**

**Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ**

**Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA**

A study was carried out to examine the performance of disulfide-linked covalent organic polymers on the removal of toxic cationic dyes from aqueous solutions. For this purpose, two covalent organic polymers were synthesized via oxidative coupling method, namely COP-65 and COP-66. Fourier transform infrared spectroscopy measurements revealed the formation of disulfide bonds which indicates the polymerization reaction for the formation of a network structure. This was further proved via theoretical calculations and experimental elemental analysis. Specific surface area measurements showed that COP-65 and COP-66 were both have mezo-porous structure. Further, COP-65 polymer was exhibited a higher specific surface area and larger porosities when compared to COP-66. The dye adsorption characteristics of the synthesized polymers were examined by ultraviolet-visible spectrophotometry for two different types of dye. For this purpose, anionic alizarin yellow, methylene orange and orange G, and cationic methylene blue, rhodamine B and crystal violet dyes were used. The dye removal capacity of the polymers were optimized in terms of temperature, pH, initial dye concentration and polymer-solution contact time. The study demonstrated that both COP-65 and COP-66 polymers exhibited selective activity for the cationic dyes and this was explained in the context of surface charges, i.e. the electrostatic interaction of the polymer and the dye molecules in the solution. The amount of adsorption was highest for crystal violet among the cationic dyes used. 100 mg of COP-65 polymer was absorbed 13.4 mg/g crystal violet dye under optimized conditions i.e., 70 °C, pH=8.0, initial dye concentration of 500 mg/L and for a contact time of 300 min. Adsorption-desorption experiments showed that both the dye adsorption and desorption capacity was decreased with cycling. Finally, experimental results showed that the adsorption behavior of the polymers were fit to Langmuir isotherm model.

**Keywords:** Disulfide-linked covalent organik polymer, Waste dye removal, Adsorption, Cationic dyes, Crystal violet

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince, bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda yardımcı olan ve yön veren, bilimsel çalışmalarına büyük bir özveri ve içtenlikle yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Beni bilgi ve tecrübeleri ile aydınlatan hocam, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mesut UYANER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca değerli bilgilerini, yardımlarını ve katkılarını benden esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM, Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM ve değerli eşi Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Gökhan ARICI, Arş. Gör. Sami DURSUN ve Arş. Gör. İsmail Cihan KAYA'ya;

Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım süresince her zaman özverili ve anlayışlı olan değerli arkadaşım Dr. Halit ÇAVUŞOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Naze ATAŞ ve babam Mamo ATAŞ'a ve aynı zaman da eşimin ailesi olan kayın pederim Mustafa KARTAL ve kayın validem Edibe KARTAL'a sonsuz teşekkür ve hürmetlerimi sunarım.

Yine bu tez çalışmam boyunca beni en baştan beri gece-gündüz, hafta sonu demeden sabırla destekleyen sevgili eşim Keziban ATAŞ ve biricik kızım Eslem Miray ATAŞ'a ve maddi-manevi destekleri için sevgili ailemin her bir fertlerine de en içten şükranlarımı sunarım.

Mehmet Şahin ATAŞ  
KONYA-2017

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BOYALAR</b> .....	<b>3</b>
2.1. Boyaların Sınıflandırılması.....	5
2.1.1. Anyonik boyalar .....	6
2.1.2. Katyonik boyalar.....	7
<b>3. BOYA GİDERİMİNDE KULLANILAN METOTLAR</b> .....	<b>8</b>
3.1. Biyolojik Yöntemler .....	9
3.2. Kimyasal Yöntemler .....	11
3.3. Fiziksel Yöntemler.....	12
3.3.1. Membran filtrasyonu.....	13
3.3.2. İyon değişimi .....	14
3.3.3. Işınlama.....	15
3.3.4. Adsorpsiyon .....	15
3.3.5. Fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorbent maddeler .....	16
3.3.5.1. Aktif karbon .....	16
3.3.5.2. Zeolitler.....	17
3.3.5.3. Turba kömürü ve odun talaşı .....	18
3.3.5.4. Uçucu kül ve kömür karışımı.....	18
3.3.5.5. Silika jel .....	19
3.3.5.6. Metal organik çerçeveler (MOF) .....	19
3.3.5.7. Kovalent Organik Çerçeveler .....	20
3.3.6. Adsorpsiyon izotermi .....	23
3.3.6.1. Langmuir izoterm modeli .....	24
3.3.6.2. Freundlich izoterm modeli.....	25
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>27</b>
4.1. Kovalent Organik Polimerlerin Sentezi .....	27
4.2. Boya Tutum Çalışmaları .....	29
4.2.1. pH değişiminin etkisi .....	29
4.2.2. Sıcaklık değişiminin etkisi.....	30
4.2.3. Temas süresinin etkisi.....	30
4.2.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi .....	30
4.2.5. Geri bırakma ve yeniden kullanılabilirlik .....	31

4.3. Karakterizasyon .....	31
4.3.1. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR).....	31
4.3.2. Elementel analizi.....	31
4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri .....	32
4.3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	32
4.3.5. UV-Vis Spektrofotometre ölçümleri .....	32
<b>5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>33</b>
5.1. Yapısal Özellikler .....	33
5.2. Morfolojik özellikler.....	35
5.3. Boya Tutum Analizleri .....	37
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>51</b>
6.1. Sonuçlar .....	51
6.2. Öneriler .....	53
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>54</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>65</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- $C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)  
 $C_0$  : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)  
 $K_F$  : Adsorbentin adsorplama kapasitesine bağlı olan Freundlich sabiti (L/g)  
 $K_L$  : Adsorbentin adsorplama kapasitesine bağlı olan Langmuir sabiti (L/g)  
 $n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu sabiti (birimi yok)  
 $Q_m$  : Adsorbentin birim ağırlığı başına maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)  
 $Q_e$  : Denge sırasında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)  
 $R_L$  : Boyutsuz dağılma faktörü (birimi yok)

### Kısaltmalar

- COP : Kovalent Organik Polimer  
COF : Kovalent Organik Çerçeveler  
MOF : Metal Organik Çerçeveler  
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu  
FTIR : Fourier Dönüşüm Kızılötesi  
BET : Branuer-Emmett-Teller  
UV : Ultra Viyole – Görünür Bölge Spektrofotometresi  
3SH : Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)  
4SH : Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)  
DMSO: Dimetil Sülfoksit  
THF : Tetrahidrofuran  
AOP : Gelişmiş Oksidasyon Prosesi  
BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı  
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı  
AY : Alizarin Sarısı  
MO : Metil Turuncu  
OG : Turuncu G  
CV : Kristal Mor  
MB : Metilen Mavisı  
RB : Rodamin B

## 1. GİRİŞ

Sanayileşme ekonomik kalkınmanın anahtarı olduğu kadar çevre kirliliğinin de en önemli nedenlerinden birisidir. Endüstriyel atıklar pek çok toksik ve tehlikeli kirletici madde içermektedir. İlaçlar, dezenfektanlar, kontrast maddeler, deterjanlar, yüzey aktif maddeleri, tarımsal ilaçlar, koruyucu maddeler, gıda katkı maddeleri, kişisel bakım ürünleri, sera gazları ve kimyasal boyalar küresel ölçekte hem çevre hem de insan sağlığı için ciddi birer tehdit oluşturmaktadır (Kerr, 2007; Grassi ve ark., 2012). Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular atık su olarak çevreye bırakılmaktadır. Bu sebeple çevre kirliliğinin yarattığı bu tehdide karşı bilimsel çözümler üretilmesi oldukça önemlidir.

Sentetik boyaların sanayide kullanımı, özellikle tekstil, plastik ve baskı sektörlerinde son birkaç on yılda önemli ölçüde artmıştır (Wu ve Tseng, 2008). Tekstil sektöründe büyük miktarlarda boya kalıntısı içeren atıkların, atık su sistemlerine bırakılmadan önce arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Arıtmanın bu aşamada gerekli şekilde yapılmaması durumunda toksik boyalar, metal iyonları ve organik kirlilikler ile oluşan su kirliliği meydana gelmekte ve özellikle ortak yaşam alanlarındaki kirlenme sonucu fotosentetik aktiviteler yavaşlamaktadır. Sonuçta bu durumdan etkilenen su biyosistemleri için ciddi çevresel tehditler ortaya çıkmaktadır (Madadrang ve ark., 2012).

Sentetik boya kaynaklı kirlenmenin bertaraf edilmesine yönelik olarak çökeltilme, filtrasyon, pıhtılaştırma, iyon değişimi, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi bazı yaklaşımlar denenmektedir (Wu ve ark., 2008; Gong ve ark., 2009; Wang ve ark., 2012). Bu yaklaşımlar arasında özellikle adsorpsiyon yöntemi işletme kolaylığı, düşük maliyet ve enerji tüketiminin yanında oldukça verimli olması dolayısı ile atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için gelecek vaat eden tekniklerden biridir (Gürses ve ark., 2006; Gupta, 2009). Adsorpsiyon yöntemi ile atık su gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbentler aktif karbon (Thakur, 2011; Bao ve Zhang, 2012), turba kömürü ve odun talaşı (Zehra ve ark., 2015), uçucu kül ve kömür karışımı (Ferrero, 2015), silika jel (Gurav ve ark., 2010; Thu ve ark., 2013), metal organik çerçeveler (Haque ve ark., 2011; Ke ve ark., 2011; Furukawa ve ark., 2013), ve gözenekli polimerlerdir (Debnath ve ark., 2008; Pan ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2010).

Yukarıda bahsi geçen absorbanların kullanılabilirliğinin artırılmasına yönelik olarak yoğun biçimde araştırmalar yapılmaktadır. Hâlihazırda poli akrilik asit (Ono ve ark., 2008), selüloz (Marcì ve ark., 2006), karbonlu malzemeler (Gui ve ark., 2010; Fan

ve ark., 2013), poli ortokarbonat (Sonmez ve Wudl, 2005), mikro-gözenekli polimerler (Li ve ark., 2011) ve poli laktik asit (Xue ve ark., 2013) gibi bilinen polimerler ve bunların türevleri atık sulardan yağları, metal iyonlarını, toksik boyaları ve organik solventleri uzaklaştırmak üzere kullanılmakta ve bu malzemeler süper emiciler olarak adlandırılmaktadır. Diğer taraftan bu adsorbentlerin sentezlenmesinde genel olarak yüksek sıcaklıklar, yüksek maliyetli katalizörler ve monomerler kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2015). Bu sebeple daha düşük maliyetli, benzer yâda daha etkili adsorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında gözenekli ağ yapılı polimerler oldukça kararlı ve ucuz olmaları sebebiyle atık giderimi konusunda potansiyel vadetmektedir (Patel ve ark., 2012; Patel ve ark., 2013). Bu polimerler genellikle basit kimyasal dönüşümler ile ticari olarak temin edilebilen monomerlerden elde edilebilmektedir.

COP-65 ve COP-66 gözenekli ağ-yapılı polimerler ailesine mensuptur ve düşük sıcaklıklarda ucuz monomerlerden katalizörsüz olarak üretilebilen malzemelerdir. Ağ yapıları, sülfür bağları sayesinde oluşmaktadır. Bu malzemelerin gözenek geometri ve boyutunun kontrol edilebilirliğinin artırılması ile atık giderimi uygulamalarındaki işlevlerinin daha da geliştirilebileceği ve oldukça verimli şekilde kullanılabilecekleri düşünülmektedir (Patel ve ark., 2014).

Yukarıda verilenlerden hareketle, bu tez çalışmasında; disülfid bağlı gözenekli ağ yapısına sahip COP-65 ve COP-66 polimerlerinin üretimi, karakterizasyonu ve boya tutumlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen polimerlerin yapısal, optik, yüzey ve boya tutum özellikleri; Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR), Elementel analiz, Branuer-Emmett-Teller (BET), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Ultra Viyole – Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Bu tez çalışması altı bölümde toplanmıştır. I. Bölümde giriş başlığı altında çalışma ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. Bölümde ise boyaların tarihsel gelişimi, sınıflandırılması ve kullanım alanlarından hakkında ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir. III. Bölümde, boya gideriminde kullanılan metotlar, özellikleri ve bu metotların avantaj ve dezavantajları hakkında detaylı bilgi verilmiştir. IV. Bölümde COP polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve boya tutum çalışmaları ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. V. Bölümde elde edilen verilerin sonuçları ve tartışması yapılmıştır. VI. Bölümde de sonuç ve öneriler verilmiştir.

## 2. BOYALAR

Tarihsel gelişim açısından incelendiğinde ilk boyaların insanoğlunun doğada ulaşabildiği bazı kök, yaprak ya da kabukların sıvı ilavesi ile işlenmelerinin ardından, bu malzemeyi tekstil boyamada kullanmaları sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir. Boyalar tekstil dışında mutfak eşyaları, belgeleme, sanatsal tasarımlar ve hatta vücudu süslemek için de kullanılmıştır. Bazı renkler tarihsel önem kazanmış, sosyal bir duruş yâda hükümlerlik göstergesi olarak da nitelendirilmiştir (Gürses ve ark., 2016). Örneğin havaya maruz kaldığında oksitlenen ve kabuklu deniz canlılarının salgılarından yapılan boyalar, mor yâda mavimsi kırmızı rengin üretilmesi için kullanılmış ve üretimindeki zorluklar nedeniyle sadece en kaliteli giysilere uygulanmış ve bu sebeple de bu boya aristokratlar ve kraliyetler ile ilişkilendirilmiştir. Boyaların çoğu geçen yüzyılın ortalarına kadar uzun ve ayrıntılı işlemlerle bitki veya hayvansal kaynaklardan yani organik malzemelerden elde edilmiş olmakla birlikte günümüzde boya üretimi için pek çok kimyasal bileşen kullanılmaktadır (Sharma, 2015).



**Şekil 2.1.** Sir William Perkin tarafından 1856 yılında sentezlenen Mauveine (mor kurdu) boyası (Pinterest, 2016)

İlk sentetik boya –mauveine (mor kurdu) boyası- 1856 yılında Sir William Perkin tarafından sentezlenmiştir, Şekil 2.1. (Goetz, 2008). 1954 yılında keşfedilen reaktif boyalar ve bir kaç istisna göz ardı edildiğinde, günümüzde kullanılan pek çok sentetik boya türünün aslında 1800'lerin ikinci yarısında üretildiği söylenebilir (Hunger, 2007).

Günümüzde boya veya boya maddeleri genelde renkli bir organik bileşik ya da karışım şeklinde kumaş, kâğıt, plastik, deri veya herhangi bir yüzeye kalıcı şekilde renk

kazandırmak yâda yüzey koruyucu amaçlı kullanılmaktadır. Boya uygulandığı yüzeye iyi bir şekilde tutunmalı yani yüzeyi ıslatmalıdır.

Boyalar genelde renkli bir madde olarak tarif edilmekle birlikte tüm renkli maddeler aslında boya değildir (Pereira ve Alves, 2012). Boyalar, birçok organik bileşiğin aksine en az bir kromofor grubu ve bir konjuge sistem içerir. Görünür bölgedeki (400-700 nm) ışığı emerek, elektron rezonansı ile özel renkler sergilerler (Christie, 2014). Kromoforlara ek olarak çoğu boya, karboksilik ve sülfonik asit, amino ve hidroksil grupları gibi yardımcı renkler (renk yardımcıları) olarak bilinen grupları da içerirler. Kullanılan bu renk yardımcıları, gelen ışığın dalga boyuna göre adsorbe edilen rengi farklı bir renkte görmemizi sağlar. Bu yüzden farklı dalga boylarında adsorbe edilen renkler ile gözlenen renkler birbirinden farklıdır. Organik boyaların görünür dalga boyu ve renk adsorpsiyonu arasındaki ilişki Tablo 2.1.'de verilmektedir (Cancer, 2010).

**Çizelge 2.1.** Organik boyaların emdikleri görünür bölge dalgaboyları ve karşılığında sergiledikleri renkler (Cancer, 2010)

Absorbe edilen dalgaboyu aralığı (nm)	Absorbe edilen renk	Gözlenen renk
400-435	Mor	Sarı-Yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-Mavi	Turuncu
490-500	Mavi-Yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı- Yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Mavi-Yeşil
605-700	Kırmızı	Yeşil-Mavi

Molar tükenme katsayısı, yok olma özelliği olan bir malzemenin adsorpsiyonu o ortamın uzunluğuna ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu ifade eder. Genelde de, boyaların molar tükenme katsayıları çok yüksek olduğundan, boya çözeltileri az miktarda bir boya ile canlı renkler üretebilmektedir. Oluşan rengin tayininde, görünür bölge spektrofotometresi, kromatografi ve yüksek performanslı kapiler elektroforez yöntemleri kullanılabilir (Pereira ve Alves, 2012).

Çözünürlüklerine bağlı olarak boyalar ve pigmentler; organik renklendiriciler başlığı altında iki ayrı sınıf olarak değerlendirilmektedir. Aralarındaki en önemli fark, boyaların su veya organik bir çözücü içinde çözünürken pigmentlerin her iki çözücü ortamında da çözünmemesidir (Ali ve El-Mohamedy, 2012). Boyalar ile ilgili ayrıntılı sınıflandırma aşağıdaki kısımlarda ele alınmaktadır.

## 2.1. Boyaların Sınıflandırılması

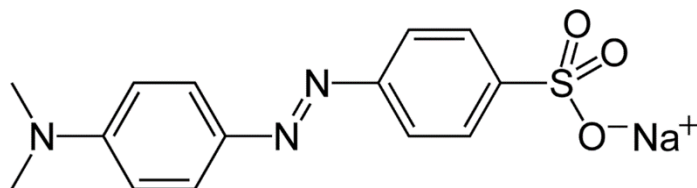
Boyalar en temel bakış açısı ile doğal ve sentetik olarak iki ayrı sınıfa ayrılabilir. Doğal boyalar yukarıda da bahsedildiği üzere bitki, hayvan ve çeşitli minerallerden elde edilir ve genel olarak çevresel etkileri daha az, yenilenebilir ve sürdürülebilir biyokaynaklı ürünlerdir. Bu boyalar günümüzde tekstil, gıda ve kozmetik ürünü olarak kullanılmaktadır (Samantaa ve Agarwal, 2009; Shahid ve Mohammad, 2013). Dahası bu boyaların pH göstergesi, boya duyarlı güneş hücreleri ve histolojik boyama gibi bilimsel uygulamaları da bulunmaktadır (Shahid ve Mohammad, 2013).

Boyaların sınıflandırılmasında daha yaygın kullanılan yöntemler ise bu malzemelerin kimyasal yapı, kullanım veya uygulamaya göre ayrılmasıdır. Boyalar aromatik ve heteroaromatik bileşiklerden türetilen farklı kimyasal yapılara sahiptir. Bu nedenle sınıflandırılma için en uygun yöntem kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmadır. Kimyasal yapıdaki farklılık boyaların içerdikleri kromofor ve oksokrom gruplarından kaynaklanmaktadır (Venkataraman, 2012). Kimyasal sınıflandırmanın iki önemli avantajı bulunmaktadır. Birincisi, bu sınıflandırmada boyalar güçlü ve zayıf olarak karakteristik özelliklere sahip gruplara ayırarak kolayca tanımlanabilir. Örneğin, azo boyaları (güçlü) ve antrakinon boyaları (zayıf) gibi isimlendirme ile gruplandırılarak kolayca ifade edilebilir. İkincisi, kimyasal yapılarına göre sınıflandırılan boyaların her birinin ait olduğu bir kimyasal grup vardır. Bu gruplar sayesinde boyalar kolaylıkla tanımlanabilir. Bu gruplara göre yapılan sınıflandırma hem kimyagerler hem de teknoloji uzmanları tarafından en çok kullanılan sınıflandırmadır. Örneğin, hem kimyagerler hem de teknoloji uzmanları kimyasal gruplara ayırdıkları boyaları bir azo sarı, bir antrakinon kırmızı veya bir ftalosiyenin mavisi gibi cümlelerle kolaylıkla tanımlayabilirler. Bu yüzden kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmada boyalar hem karakteristik özelliklerine (güçlü veya zayıf) hem de kimyasal yapılarına bağlı (kimyasal gruplara ayırarak) olarak kolayca tanımlanmaktadır (Salleh ve ark., 2011).

Boyalar kimyasal yapılarına göre; anyonik (direk, asit, reaktif boyar maddeler), katyonik (bazik boyar maddeler) ve non-iyonik (dispers boyar maddeler) olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışma kapsamında anyonik ve katyonik boyaların giderimi üzerine çalışıldığından aşağıda bu tip boyalarla ilgili kısa bilgilendirmeler verilmektedir.

### 2.1.1. Anyonik boyalar

Anyonik boyalar genelde ipek, yün, poliamit, modifiye akrilik ve polipropilen lifleri ile birlikte kullanılır ve pek çok çeşit anyonik boya bulunmaktadır. Azoik, antrakinon, trifenilmetan, alizarin sarısı, metil turuncu, turuncu G ve nitro boyalar anyonik boyaların en yaygın kullanılanlarıdır. Şekil 2.2. anyonik boyalar sınıfına dâhil olan metil turuncusunun kimyasal yapısını göstermektedir. Şekilde de görüldüğü üzere kimyasal yapılarında negatif yüklü (O<sup>-</sup>) iyon bulundurmaları sebebi ile bu boyalar anyonik boya olarak adlandırılmaktadır. Metil turuncusu diğer pek çok anyonik boya gibi suda çözünebilir bir boyadır. İyonik yer değiştirme yapabilme özelliğinden dolayı insan sağlığı üzerine ciddi zararlı etkilere sahiptir (Carneiro ve ark., 2010; Nguyen ve ark., 2016).



Şekil 2.2. Anyonik boya sınıfına dâhil olan metil turuncusunun (MO) kimyasal yapısı (Wikipedia, 2016b)

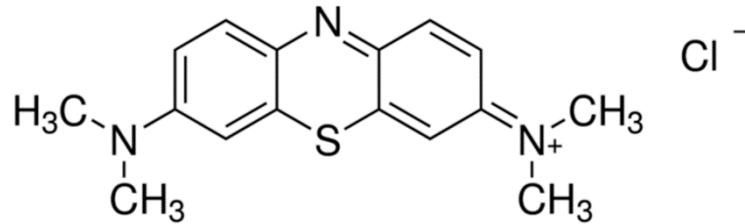
Asit ve direkt boyalar suda çözünebilir anyonik boyalardır. Asit boyalar naylon, yün, ipek ve modifiye edilmiş akrilik kumaşlara uygulanabilirler. Ayrıca, kâğıt, deri, mürekkep püskürtmeli baskı, gıda ve kozmetik alanında da belirli bir ölçüde kullanılmaktadırlar (Attia ve ark., 2006). Direkt boyalar ise selülozik elyaflara karşı yüksek afiniteye sahip olduklarından genellikle pamuk boyama ve rejenere selüloz üretiminde kullanılır. Kâğıt, deri ve az miktarda naylon renklendirme uygulamaları da vardır (Shi ve ark., 2007).

Başlıca kimyasal sınıfları triphendioksazin, ftalosiyanin, formazen ve antrakinon azo olan reaktif boyalar da anyonik boyalar grubuna dâhildir. Oldukça basit boyama yöntemleri ile çok yüksek sayıda yıkamaya karşı gösterdikleri dayanıklılık nedeniyle endüstriyel kullanımları yaygındır. Pamuk ve elyaf ile kovalent bağlarla bağlandıklarından, yüksek saflıktaki reaktif boyalar, mürekkep püskürtmeli tekstil baskılarında ve özellikle de pamuk renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Al-Degs ve ark., 2008).

Çözücü boyalarda anyonik boya sınıfına dâhil olmakla birlikte suda çözünmezler. Çünkü yapılarında sülfonik asit, karboksilik asit ya da dördüncü derece amonyum gibi polar çözüdürücü grupları içerirler. Renkli plastik, yağ ve mum gibi petrol ürünlerinde kullanılan bu boyalar, yapılarında ağırlıklı olarak azo ve antrakinin ve ayrıca ftalosiyanın ve triarilmetan gruplarını bulundurlar (Sharma, 2015).

### 2.1.2. Katyonik boyalar

Katyonik boyalar tekstil endüstrisinde ağırlıklı olarak akrilik, yün, naylon ve ipek boyamada kullanılır. Azo ve metan boyaları, antrakinin, di- ve tri-arilkarbenium, ftalosiyanın boyaları, çeşitli polikarbosiklik ve çözücü boyalar en yaygın katyonik boyalardır. Rodamin B (RB) ve metilen mavisi (MB) gibi katyonik boyalar biyolojik aktivite gösterdiğinden antiseptik olarak tıpta da kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2015). Şekil 2.3. katyonik boyalar sınıfına dâhil olan metilen mavisinin kimyasal yapısını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere yapıda bulunan pozitif yüklü iyonlardan ( $N^+$ ) dolayı bu boyalar katyonik boya olarak adlandırılmaktadır (Waring ve Hallas, 2013).



Şekil 2.3. Katyonik boya sınıfına dâhil olan metilen mavisinin (MB) kimyasal yapısı (Wikipedia, 2016a)

Bazik boyalar suda oldukça yüksek çözünürlük gösteren katyonik boyalardır. Bu boyalar baz gibi davranan ve suda çözüldüğünde altlığın yüzeyindeki anyonik alanlarla reaksiyona girebilen renkli katyonlardan üretilmektedir. Bazik boyalar tekstil malzemeleri üzerinde yüksek kalitelere sahip parlak tonlar meydana getirirler. Ayrıca bu boyalar yünlü, ipekli ve katyonik boyaya uygun akriliklere karşı yüksek affinite gösterirler. Ancak selülozik malzemelere karşı bir affiniteleri bulunmamaktadır (Kiron, 2011).

### 3. BOYA GİDERİMİNDE KULLANILAN METOTLAR

Gelişen teknoloji ile birlikte doğal sulardaki organik esaslı kirliliklerin giderek artması, bu organik bileşiklerin bertaraf edilmesine yönelik gelişmeleri de beraberinde getirmektedir. Çünkü doğası gereği boya ve pigmentler su ortamına çok az miktarlarda da dâhil olsalar renklenmeye sebebiyet vermektedirler (Segneanu ve ark., 2013).

Boya ile renklenmiş/kirlenmiş atık sular hem boya üretiminin doğrudan bir sonucu hem de özellikle tekstil ve diğer sanayi dallarında çeşitli amaçlarla boya kullanımının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Dünyada yıllık boya üretimi  $7 \times 10^5$  tonun üzerindedir. 100.000'den fazla çeşitte boya ticari olarak temin edilebilmektedir. Üretilen toplam boya miktarının % 2'si imalat işlemleri sırasında atık olarak tahliye edilirken %10'luk kısmı tekstil ve ilişkili sektörlerden tahliye edilmektedir. Yıllık boya üretim miktarı ve atık haline dönüşen miktar düşünüldüğünde atık boya sorununun büyüklüğü daha net olarak anlaşılabilir. Bu durum yaklaşık olarak her yıl  $\sim 8 \times 10^4$  ton boyanın doğaya karışması yâda en iyi ihtimalle atığa dönüşmesi demektir (Mukherjee ve ark., 1999).

Tekstil fabrikaları boya uygulamaları için geniş su hacimleri ve yüksek miktarda kimyasal madde tüketmektedir. Tekstil boyama işlemi sonucu ortaya çıkan atık sular; temelde atık boyalar, büyük miktarda su ve yardımcı kimyasalları içermektedir. Sisteme giren boyanın minimum % 1'i ve maksimum % 10'u hiç kullanılmadan atık halinde kaybedilmektedir. Boyalar için kullanılan atık giderme işlemleri atık boyaların ancak % 50'sini giderebilmekte yani yukarıda da bahsedildiği üzere günlük yüzlerce ton çözünmüş ya da su içinde süspansiyon halinde boya doğaya salınmaktadır (Allen ve ark., 2004).

Doğada biriken boyalar, güneş ışınlarını emerek ekolojik dengenin bozulmasına, bakterilerin ölmesine ve çalışan ekosistemin kaybına neden olmaktadır. Dahası, boyalar çeşitli fonksiyonel gruplarla şekillendirilmiş sentetik aromatik bileşikler olduklarından vücutta alerji, kanser, tahriş ve mutasyonlara sebebiyet vermektedir (Bhatnagar ve Jain, 2005). Sonuç olarak, atık sulardan boya giderimi; çevre ve insan sağlığı, suyun geri kazanımı gibi konularda hayati, ayrıca teknik ve ticari öneme sahiptir (McKay ve Al Duri, 1987).

Günümüzde atık sulardan boya giderimi için biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler tercih edilmektedir. Tekstil atık sularındaki boyalar genelde karmaşık kimyasal yapılar içerdiklerinden, ayrıca ısı, ışık ve oksidasyona karşı da direnç gösterdiklerinden biyolojik bozunmayla giderimleri oldukça zordur. Bu nedenle tekstil sektöründeki atık

boyaların ekonomik ve etkili bir şekilde uzaklaştırılması için biyolojik yöntem dışında verilen diğer yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir (Noroozi ve Sorial, 2013). Devam eden kısımda bu yöntemlerin ayrıntıları üzerinde durulmaktadır.

### 3.1. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yaklaşım ile atık su temizlenmesi temelde sudaki organik maddelerden beslenen bakteriler ile teması sağlamak ve böylece atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) azaltmaktır. Genel açıdan bakıldığında atık sulardan biyolojik yöntemlerle boya uzaklaştırılması; nispeten düşük maliyetli, daha az ikincil çamur ve toksik olmayan son ürünlerin üretimi gibi avantajlara sahiptir (Forgacs ve ark., 2004).

Su ortamındaki mikrobiyolojik organizmanın doğal süreci, atık suyun biyolojik arıtımı şeklinde kullanılır. Atıklar böylece basit anlamda biyolojik kütleyle dönüştürülmektedir. Biyolojik arıtma sistemi genellikle biyolojik reaktörlerden oluşmakta ve çökeltme tankı, üretilen biokütle veya toplanan çamuru kaldırmak için kullanılmaktadır (Bhole ve ark., 2012). Biyolojik arıtma süreci aerobik ve anaerobik mikroorganizmalarla gerçekleştirilir. Bu amaçla mantar, bakteri ve yosun gibi mikroorganizmalar kullanılmaktadır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar arasında *Cunninghamella elegans* (Ambrósio ve ark., 2012), *Aspergillus niger* (Karthikeyan ve ark., 2010), *Bacillus cereus* (Ayed ve ark., 2010), *Chlorella sp.* (Daneshvar ve ark., 2007) ve *Citrobacter sp.* (Wang ve ark., 2009) bulunmaktadır.

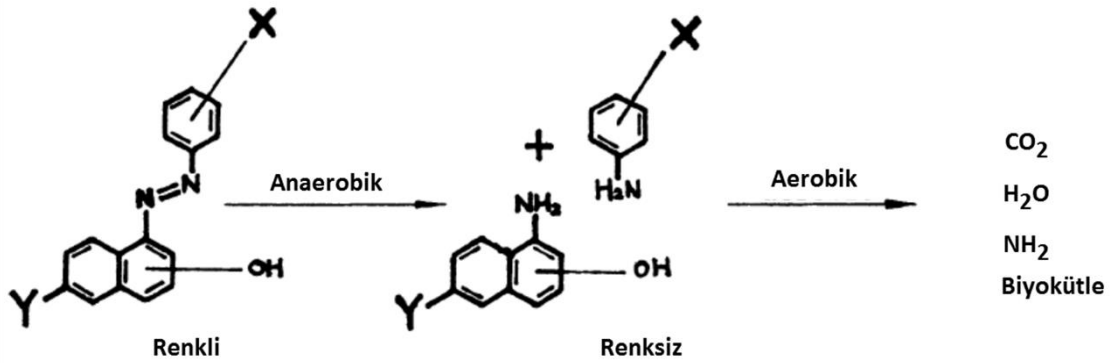
Biyolojik arıtma pek çok açıdan boya giderimi için uygun bir seçim olarak görünse de bu arıtma yöntemi genellikle teknik kısıtlamalara tabidir. Örneğin; biyolojik arıtma için oldukça geniş arazilere ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan bazı kimyasalların günlük değişimi için tasarım ve işletme şartlarında düşük toleranslar mevcuttur. Ayrıca süreç günlük çevresel şartlara da aşırı duyarlıdır (Bhattacharyya ve Sarma, 2003). Bütün bunlara ek olarak, biyolojik arıtma ile şuan ki geleneksel biyolojik parçalanma süreçleri kullanılarak tatmin edici bir renk giderimi mümkün olmamaktadır (Hajati ve ark., 2014). Bunun temel nedeni, biyolojik süreçle boya içindeki tüm kimyasal yapıların parçalanmamasıdır.

Boya gideriminde kullanılan aerobik ve anaerobik sistemlerle ilgili literatür derlemesi Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Çizelgede verilen çalışmalarda hem anaerobik hem de aerobik sisteminin her ikisinin birlikte kullanılabildiği de görülmektedir.

**Çizelge 3.1.** Aerobik ve anaerobik mikroorganizmalar ile yapılan çalışmaların verimleri

Kullanılan Yöntem	Renk Giderme Verimi (%)	Kimyasal oksijen İhtiyacı(KOİ) Giderme Verimi (%)	Referans
Anaerobik	% 55	% 95	(Bell ve ark., 2000)
Anaerobik/Aerobik sıralı sistem	% 96	-	(Sponza ve Işık, 2002)
Anaerobik	% 92.3	% 95.3	(Işık ve Sponza, 2008)
Anaerobik/Aerobik sıralı sistem	% 65	% 74	(Zaoyan ve ark., 1992)
Anaerobik/Aerobik sıralı sistem	% 78.2	% 90	(Supaka ve ark., 2004)
Anaerobik/Aerobik sıralı sistem	% 90	% 85	(Kapdan ve Oztekin, 2006)
Aerobik	% 98	% 95	(Khehra ve ark., 2006)

Bu durum örneğin azo bileşiklerinin hem aerobik hem de anaerobik sistemlerde biyolojik olarak parçalanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, anaerobik yöntem ile renk giderme işlemi nispeten daha kolaydır. Ancak anaerobik parçalanmada azo grupları indirgeyici bir fonksiyon olarak bozulmakta, en ufak ve zararsız birimlerine ayrıştırılamamaktadır. Boya atık suyunun bu anaerobik-aerobik muamelesi, Şekil 3.1.'de bir model sistem olarak gösterilmektedir.

**Şekil 3.1.** Anaerobik-aerobik sistem için örnek olarak Turuncu I boyasının parçalanması (Zaoyan ve ark., 1992)

Şekil 3.1.'de görüldüğü üzere atık sulardaki çözünmeyen ve kompleks yapıdaki Turuncu I boyası, anaerobik parçalanma sonucu daha basit, çözünebilir ve renksiz organik maddelere indirgenmektedir. Oksitlenmiş renksiz organik bu ürünler, daha sonra aerobik adımda daha da bozunabilen kısa zincirli CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub> ve uçucu asitlere dönüşürler. Bu yüzden anaerobik yöntem büyük molekülleri parçalayabildiğinden çamur tarzı atıklara uygulanmaktadır. Aerobik yöntem ise daha küçük kirlilikleri

parçaladığından atık sulara uygulanmaktadır. Aerobik metodun anaerobik metoda göre avantajı ekstra bir çamur kütlesi oluşturmamasıdır (Jayaprakash ve ark., 2016).

### 3.2. Kimyasal Yöntemler

Atık sulardan boyaların giderilmesinde kullanılan bir diğer önemli yöntem de kimyasal yaklaşımdır. Kimyasal yöntemler, flotasyon ve filtrasyon, Fe-, Al- ve Ca-hidroksitlerle çöktürme, elektroflotasyon, elektrokinetik pıhtılaşma, oksitleyici ajanlarla geleneksel oksidasyon, ışınlama veya elektrokimyasal prosesler ile birleştirilmiş pıhtılaşma veya flokülasyon gibi birçok tekniği kapsamaktadır. Kimyasal yöntemlerdeki en önemli sorun genelde maliyet ve ayrıca yüksek miktarda atık çamur birikiminin meydana gelmesidir. Böylece arıtmada kullanılan ve çamurla birlikte atık olarak gelen kimyasallar da ikincil bir kirlilik problemine neden olmaktadır (Crini ve ark., 2007).

Son zamanlarda, gelişmiş oksidasyon süreci ve ozonlama olarak bilinen tekniklerde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Hidroksil radikaller gibi çok güçlü oksitleyici ajanların üretilmesine dayanan gelişmiş oksidasyon prosesinin (AOP) renk gideriminde oldukça etkili olduğu belirtilmektedir (Rafatullah ve ark., 2010). Ozonlama (ozonla oksidasyon) işleminde ise ozonun gaz halinde uygulanması ve dolayısıyla atık su ve çamur hacminin artmaması bu yöntemin önemli bir avantajıdır (Ahmad ve ark., 2012). Boya içeren atık su için uygulanan dozaj, toplam renk seviyesine ve artık KOİ'ye bağlı olarak değişmektedir. Ozonlama, renksiz ve düşük KOİ atığını çevreye bırakmaya uygun hale getirmek için çift bağlı boya moleküllerini tercih etmektedir. Bu yüzden genelde kimyasal yapısında çift bağ bulunan boya moleküllerine uygulanmaktadır (Yelmez, 2015). Ozonla oksidasyon renk gideriminin yanında, klorlu hidrokarbonlar, fenoller, böcek zehirleri ve aromatik hidrokarbonların indirgenmesinde de kullanılmaktadır (Ahmadi ve ark., 2016).

Çizelge 3.2.'de boya gideriminde kullanılan kimyasal yöntemlerin literatür derlemesi görülmektedir. Çizelgede verilen çalışmalarda boya ve KOİ giderme verimlerinin % 90'ın altına düşmemesi, bu yöntemlerin atık tedavisinde oldukça verimli olduğunu göstermektedir. çok iyi yöntemler olduğu görülmektedir. Ancak bu yöntemler ile boya ve KOİ giderimi sonucunda çok büyük miktarlarda atık olarak çamur oluşmakta ve çamur giderimi için ekstra bir maliyet gerekmektedir.

Çizelge 3.2. Kimyasal yöntemler ile yapılan çalışmaların verimleri

Kullanılan yöntem	Boya giderme verimi (%)	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderimi (%)	Referans
Kimyasal oksidasyon	96	99	(Azbar ve ark., 2004)
Kimyasal çöktürme	99	90	(Kim ve ark., 2004)
Elektrokoagülasyon	91	-	(Aleboyeh ve ark., 2008)
Kimyasal oksidasyon	98	-	(Xie ve ark., 2012)
Elektrokimyasal metot	100	93	(Brillas ve Martínez-Huitle, 2015)

Yukarıda bahsi geçen kimyasal yöntemler kirleticilerle kirlenmiş suların temizlenmesi için oldukça verimli olmakla birlikte, oldukça pahalı yöntemlerdir ve bu sebepten ticari açıdan cazip değildirler. Yüksek elektrik enerjisi talebi ve kimyasal reaktiflerin tüketimi de bu yöntemin sürekli kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır.

### 3.3. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yöntemler, tekstil atık suyunun arıtılması için kullanılan yüksek verimle boya arıtma potansiyeline sahip, düşük maliyetli yöntemlerdir. Bu yöntem özellikle düşük işletme maliyetleri ile uygulanabildiğinden endüstriyel olarak kullanımı yaygındır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri olan van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma moleküller arasında olduğundan bu yöntemin kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorbentin rejenere edilip yeniden kullanılabilir olmasıdır. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşir ve düşük enerjili bir sistemdir. Kimyasal adsorpsiyondan farklı olarak etkileşim tek tabaka yerine birden fazla tabakada gerçekleşebilmektedir (Şahan, 2007). Fiziksel yöntemler ile boya gideriminde en sık kullanılan yaklaşımlar; adsorpsiyon, iyon değişimi, ışınlama, filtreleme ve membran filtreleme işlemleridir (Hariz ve Monser, 2014).

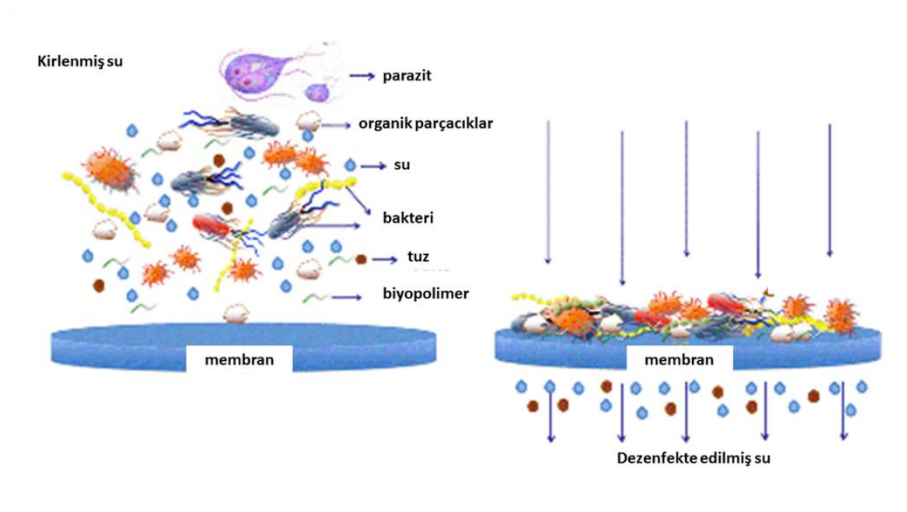
Fiziksel arıtmada aktif karbon (Wu ve Tseng, 2008), zeolit (Alver ve Metin, 2012), turba kömürü ve odun talaşı (Ferrero, 2007; Fernandes ve ark., 2010; Mahramanlıoğlu ve ark., 2011), uçucu kül ve kömür karışımı (Hui ve ark., 2005; Lin ve ark., 2016), silika jel (Volikov ve ark., 2016), MOF (Hasan ve Jhung, 2015) ve COF (Yu

ve ark., 2016) gibi bazı adsorbentler boya atık sularının arıtılmasında kullanılabilir. (EAWAG, 2011)

Bu tez çalışmasında da boya gideriminde fiziksel yaklaşım benimsenmiştir. Çalışmanın literatürdeki yerinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından fiziksel yöntemle boya gideriminde kullanılan temel yaklaşım ve malzemeler takip eden bölümde detaylı olarak incelenmiştir.

### 3.3.1. Membran filtrasyonu

Membranlar çok farklı çeşitte malzeme kullanılarak üretilmiş farklı boyutta gözeneklere sahip zarlardır ve atık suların temizlenmesinde yaygın şekilde kullanılırlar. Ayırma sürekli şekilde çalışır ve farklı membranlar sıcaklık, kimyasal maddeler ve mikrobik saldırılara karşı dirençli şekilde üretilebilirler.



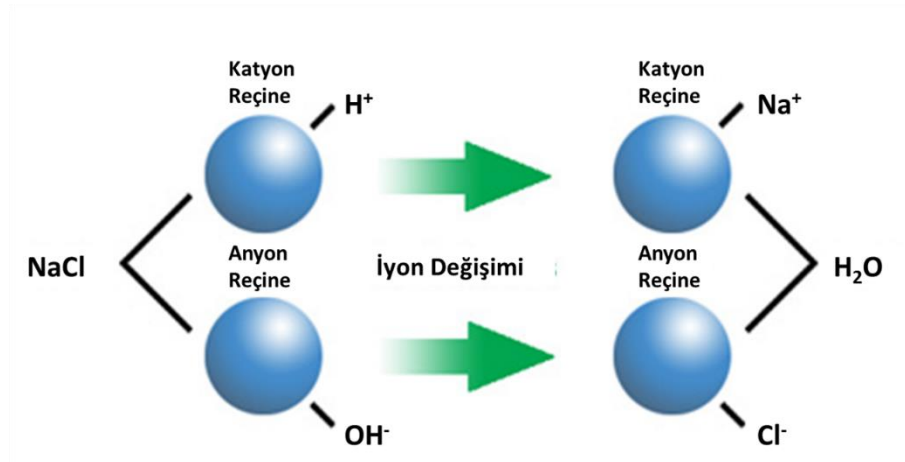
**Şekil 3.2.** Membran filtreleme sırasında kirliliğe sebep olan parçacık ve patojen mikroorganizmaların gözenekli bir zar ile sudan ayrıştırılması (EAWAG, 2011)

Şekil 3.2. şematik olarak membran filtrasyonunun çalışma prensibini göstermektedir. Membranlar atık suyun çıkış noktasına yerleştirilir ve atık su basınç ile birlikte membran üzerine bırakılır. Membran sarmalına giren atık su bir ucu kapalı olan borudan geçemez ve membran yüzeyinde dolanmak zorunda kalır. Bu esnada membran gözeneklerinden sadece su molekülleri geçer ve membran kabının temiz su çıkışından dışarı çıkar. Membranın gözeneklerinden geçemeyen maddeler yüzeyde birikerek arıtma işlemi yapılmış olur (Büyükdere, 2015). Atık sulardan boya gideriminde membran

kullanılmasındaki en temel problem sınırlı membran ömrü sebebi ile membranın periyodik olarak değiştirilme zorunluluğundan kaynaklanan maliyettir.

### 3.3.2. İyon değişimi

Bu yöntemde, atık su mevcut iyon değişim alanları doyana kadar bir reçine üzerinden geçirilir. İyon değişiminde rejenerasyon esnasında adsorban kaybı olmamakla birlikte, çözücü de kullanım sonrası ıslah edilebilmektedir. Şekil 3.3.'te görüldüğü gibi yöntem hem katyonik hem de anyonik boyaların atık suların uzaklaştırılmasına imkan sağlamaktadır.



Şekil 3.3. İyon değişiminin çalışma prensibi (Millipore, 1980)

Şekil 3.3.'te gösterildiği gibi Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonik yapıları anyonik ve katyonik reçineler üzerinden geçirilmekte ve reçineler bünyelerinde bulunan katyonları katyonik iyonlar ile anyonları da anyonik iyonlar ile değiştirerek ortamdaki istenmeyen Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonlarını uzaklaştırmaktadır. Aynı şekilde anyonik ve katyonik boyalarda reçineler üzerinden geçirilir, anyonik reçineler anyonik boyaları ve katyonik reçineler katyonik boyaları bünyesindeki iyonlarla değiştirerek sudan uzaklaştırmasını sağlamış olurlar (Liu ve ark., 2007; Wu ve ark., 2008). Karcher ve ark. reaktif boyalarla kirlenmiş suyun temizlenmesi amacıyla anyonik değişim reçineleri kullanılmış ve reçinenin adsorpsiyon kapasitesini 200-1200 µmol/g olarak belirtmişlerdir (Karcher ve ark., 2001; 2002). Kullanılan yöntemde adsorplama kapasitesi oldukça yüksek değerlerde olmakla birlikte iyon değişimi boya içeren atıkların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun en önemli nedeni, iyon değiştirici reçinelerin endüstriyel olarak kullanılan tüm

boya çeşitleri için etkin olarak kullanılamamasıdır. Özellikle dispers (iyonik olmayan) boyalarda bu yöntem etkisiz kalmakta ayrıca hem organik çözücüler hem de kullanılan reçineler maliyetleri oldukça artırmaktadır.

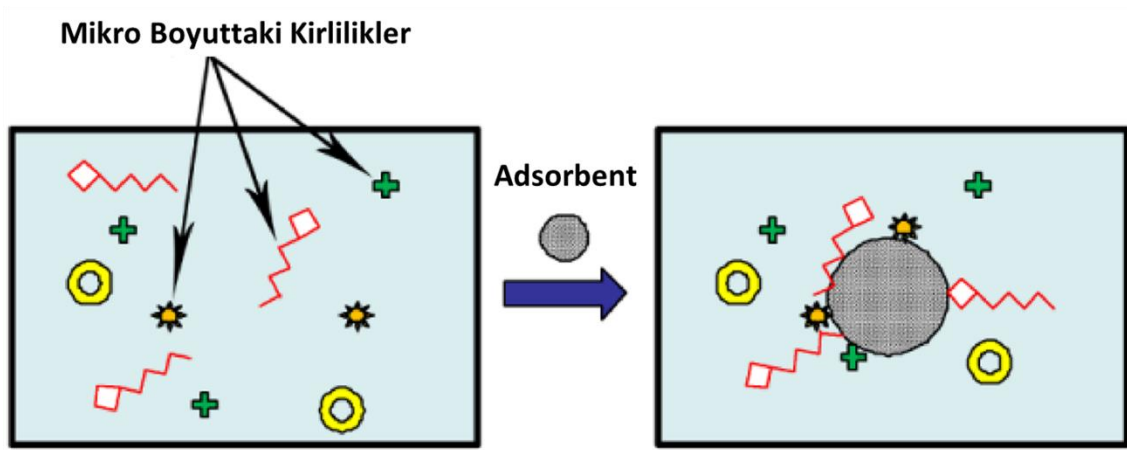
### 3.3.3. Işınlama

Bir diğer fiziksel renk giderim yöntemi olan ışınlama işlemi düşük hacimlerdeki atık sularda geniş renk aralığında renksizleştirme için daha uygundur. Organik maddelerin radyasyonla etkin bir şekilde parçalanması için yeterli miktarda çözünmüş oksijen gerekmektedir. Çözünmüş oksijen reaksiyon sırasında çok hızlı bir şekilde tüketilir. Bu sebeple fotokatalize oksidasyon için sabit ve yeterli miktarda oksijenin sistemde bulunması gerekir. Çift borulu kabarcıklanma reaktörü ile yapılan çalışmalar ışınlama yöntemi ile bazı boyaların ve fenolik moleküllerin sadece laboratuvar ölçeğinde etkili bir şekilde oksitlenerek giderilebildiğini göstermektedir (Wojnárovits ve Takacs, 2008).

### 3.3.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, Şekil 3.4.'te gösterildiği gibi bir ortamda bulunan iyon ya da moleküllerin, başka bir ortamın yüzeyinde birikmesi veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantre olma işlemi olarak bilinmektedir (Yagub ve ark., 2014). Tekstil atık sularının arıtımı için, yukarıda bahsi geçen klasik arıtma metotlarına alternatif metotların gelişmesi için birçok çalışma yapılmaktadır (Mohammed ve ark., 2014). Adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik bileşiklerin etkili bir şekilde giderilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Adsorpsiyon, biyokimyasal yöntemler (kimyasal ve biyolojik yöntemler) ile tedavisi mümkün olmayan veya çok zor olan atık suların arıtımında alternatif bir metot olarak değer kazanmaya devam etmektedir (Naiya ve ark., 2009). Bu yöntem organik bileşik ve kirliliklerin ortam değiştirmesini sağlar. Böylece bu yapıların parçalanmasına veya değiştirilmesine gerek duymadan atık suların temizlenmesini sağlamaktadır (Mohan ve Pittman, 2006). Gelecek vadede adsorpsiyon işlemi, özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani sıvı bir ortamda bulunan bir maddenin adsorbent tarafından seçici olarak tutulması, ortamda yüzen katı madde, organik bileşikler, ağır metal iyonları ve boyar maddeler gibi kirliliklerin gideriminde etkili bir metot olarak kabul edilmektedir (Şahan, 2007).



**Şekil 3.4.** Adsorpsiyon yönteminde sudaki kirliliklerin adsorbent yüzeyine yapışmasının şematik gösterimi (Badsha, 2015)

Bu yöntemin tercih edilme sebebi, yüksek hacimli atık sularda bulunan düşük yoğunluklu kirliliklerin giderilmesinde etkili ve düşük maliyetli olmasıdır. Ayrıca, biyolojik ve kimyasal yöntemler ile yapılan atık su arıtma çalışmalarında oluşan ekstra kirlilik adsorpsiyon yönteminde görülmemektedir (Mohan ve Pittman, 2006). Adsorbent ile adsorbent arasındaki van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağlanması ve dipol-dipol etkileşimi gibi zayıf etkileşimler vasıtasıyla geri dönüşümlü olarak gerçekleşmesi ve yeniden kullanılabilir bir proses olması bu yöntemin en önemli tercih edilme nedenlerindedir (Rouquerol ve ark., 2013). Bu yüzden, sentetik boyaların ucuz ve etkili katı maddelerle adsorpsiyonu, boyaların atık sulardan uzaklaştırılması için basit ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilebilir. Boya adsorpsiyonu, adsorbent/adsorbent oranı, adsorbent yüzey alanı, parçacık boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fiziko-kimyasal faktörlerden etkilenmektedir (Allen ve Koumanova, 2005).

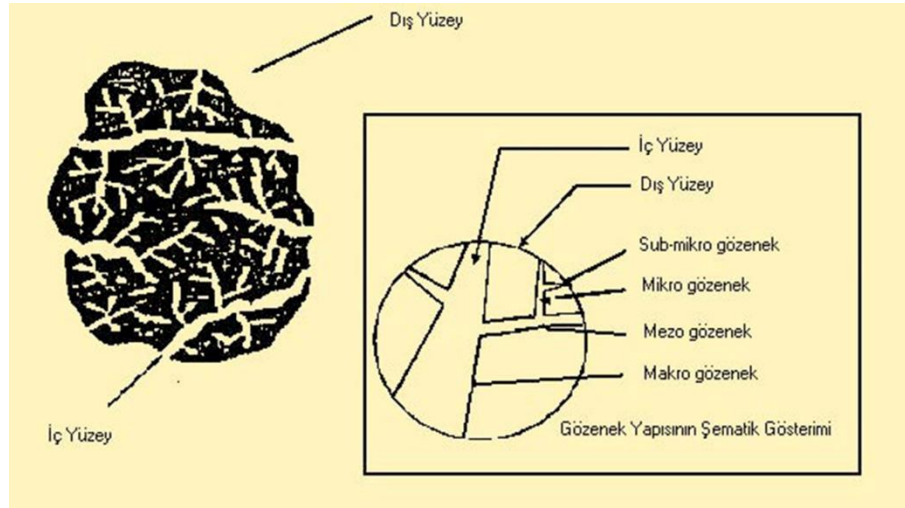
### 3.3.5. Fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorbent maddeler

Bu tez çalışmasında boya giderimi için önerilen ağ yapılı polimerlerin kullanımı da fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden birisidir. Bu sebepten bu polimerlerin dışında kalan ve yaygın kullanıma sahip bazı adsorbentler ile ilgili detaylar aşağıda verilmektedir.

#### 3.3.5.1. Aktif karbon

Aktif karbon, adsorpsiyon yöntemi ile boya gideriminde en yaygın kullanılan adsorbenttir (Maneerung ve ark., 2016). Özellikle katyonik, mordan ve asit boyalarının

giderilmesinde oldukça etkilidir. Daha seyrek olarak dağınık, direkt, vat, pigment ve reaktif boyaların temizlenmesi içinde kullanılır (Thakur, 2011; Bao ve Zhang, 2012). Aktif karbon ile adsorpsiyonun performansını etkileyen en önemli parametreler, kullanılan karbon türü ve atık suyun konsantrasyon özellikleridir.

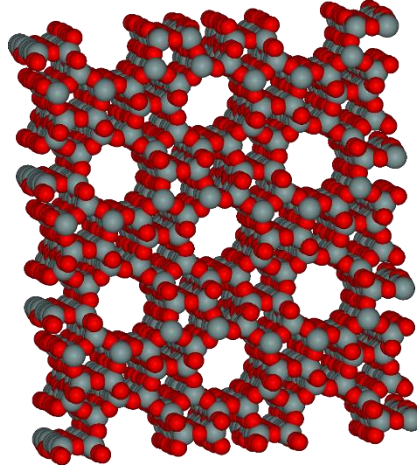


Şekil 3.5. Aktif karbonun şematik gösterimi ve gözenek yapısının detayı (Kılıçer, 2006)

Şekil 3.5. şematik olarak aktif karbon yapısını göstermektedir. Şekilde de görüldüğü üzere gözenekli doğası sebebi ile aktifleştirilmiş karbon geniş bir yüzey alanına sahiptir ve bu sebeple de adsorpsiyon kapasitesi yüksektir. Diğer taraftan yüzeye tutunan kirleticiler sebebi ile tekrarlı kullanımlarda aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi azalmakta ve bu durum fazla miktarda aktif karbon kullanımını mecbur kılmaktadır (Kılıçer, 2006). Bu sebepten aktif karbon kullanımında maliyetlerde artmaktadır.

### 3.3.5.2. Zeolitler

Zeolitler, aktif karbon gibi, boya giderimi süreçlerinde yaygın kullanılan malzemelerden birisidir. Doğal zeolitler genellikle yüksek kation değişim kapasitesine sahiptir. Zeolitler petrol sızıntısı temizleme, kâğıt üretiminde dolgu maddesi, kurutucu ve sıvı ayırıcı gibi pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Zeolitlerin tüm bu proseslerde başarı ile kullanılmasının temel nedeni Şekil 3.6.'da görüldüğü üzere kristal yapılarının gözenekler içerecek kafesler şeklinde oluşmasıdır. Bu nedenle atık sudan ağır metal iyonları ve boyaların uzaklaştırılmasında da kullanım potansiyelleri vardır.



Şekil 3.6. Zeolitin kristal yapısı (Wikimedia, 2013)

Diğer yandan doğal zeolitler ile boya giderimi üzerine literatürde az sayıda çalışma mevcuttur. Çünkü doğal zeolitlerin gözenek yapıları değiştirilememektedir (Wang ve Zhu, 2006). Bu durum zeolitlerin geniş yelpazede boya çeşidine karşı kullanımlarını sınırlandırmaktadır.

### 3.3.5.3. Turba kömürü ve odun talaşı

Turba, aktif karbonun aksine hiçbir aktivasyon gerektirmeyen ve aynı zamanda daha az maliyeti olan bir adsorbenttir. Hücresel bir yapıya sahip olduğundan boya içeren atıklardan geçiş metali ve polar organik bileşiklerin temizlenmesinde kullanılabilir (Zehra ve ark., 2015).

Odun talaşı ise özellikle asit boylarına karşı yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemektedir (Ferrero, 2007). Fakat zeolitlerde olduğu gibi odun talaşının da gözenek boyutları ve gözenek geometrileri doğal olarak oluşmakta ve değiştirilememektedir. Ayrıca, kirleticileri adsorplamış odun talaşı yeniden kullanıma uygun olmadığından süreç sonunda ilave atık oluşumuna neden olmaktadır.

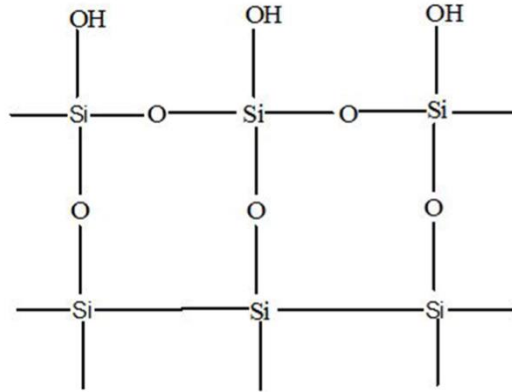
### 3.3.5.4. Uçucu kül ve kömür karışımı

Sanayi tesislerinden atık olarak meydana çıkan uçucu küllerin belirli oranlarda kömür ile karıştırılması atık suların boya adsorpsiyonu için kullanılacak bir adsorbent madde oluşumuna imkân tanımaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar uçucu kül miktarının artırılması ile malzemenin toplam yüzey alanında bir artış olduğunu ve

ağırlıkça uçucu kül:kömür 1:1 oranında bir karışımın aktif karbon yerine kullanılabilirliğini göstermiştir (Ferrero, 2015).

### 3.3.5.5. Silika jel

Silika jel Şekil 3.7.'de gösterildiği gibi siloksan (Si-O-Si) olarak adlandırılan silisyum ve oksijen iskeletinden oluşan inorganik bir yapıdır (Thu ve ark., 2013). Aslında silika jel granüller, camsı, gözenekli bir silisyum dioksit biçimidir. Yaygın olarak sol-jel ve hidrotermal yöntemler ile çeşitli başlangıç bileşenleri kullanılarak üretilmektedir (Gurav ve ark., 2010).



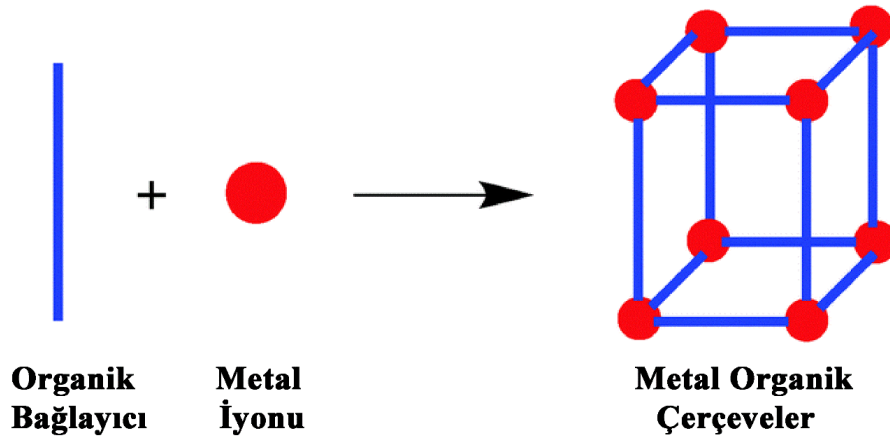
Şekil 3.7. Silika jelin kimyasal yapısı (Thu ve ark., 2013)

Bu malzemenin temel boyaların gideriminde oldukça etkili olduğu bilinmektedir (Rafatullah ve ark., 2010). Diğer taraftan silika jeller hava ile yüksek oranda reaksiyona girmekte ve partiküler madde ile kirlenme gibi problemler nedeniyle ticari kullanımları sınırlı olan malzemelerdir.

### 3.3.5.6. Metal organik çerçeveler (MOF)

Metal organik çerçeveler (MOFs), Şekil 3.8.'de gösterildiği gibi çubuk benzeri organik ligantlar ile birleştirilmiş metal iyonlarından meydana gelen nano-gözenekli malzemelerdir. Organik ligantlar kuvvetli kovalent bağ yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu malzemeler yüksek bağ kuvveti, belirli bir kristal yapı ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları sebebi ile pek çok ayrı uygulama için ilgi çekmektedir (Haque ve ark., 2011). Metal organik çerçevelerin kullanılabileceği bu uygulamalar arasında özellikle metal iyonları ve atık boyaların giderimi, gaz ayrıştırma ve depolama ön plana çıkmaktadır

(Haque ve ark., 2010; Haque ve ark., 2011; Ke ve ark., 2011; Furukawa ve ark., 2013). Metal organik çerçeveler, adsorpsiyon ve gaz tutumunda yüksek oranda verim gösterebilmektedir. Fakat yapılarında bulunan metal iyonları arasındaki bağlanmayı sağlayan, organik ligantların oksidasyon ve hidrolizi bu malzemelerin nemli ortamlarda kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Patel ve ark., 2013).

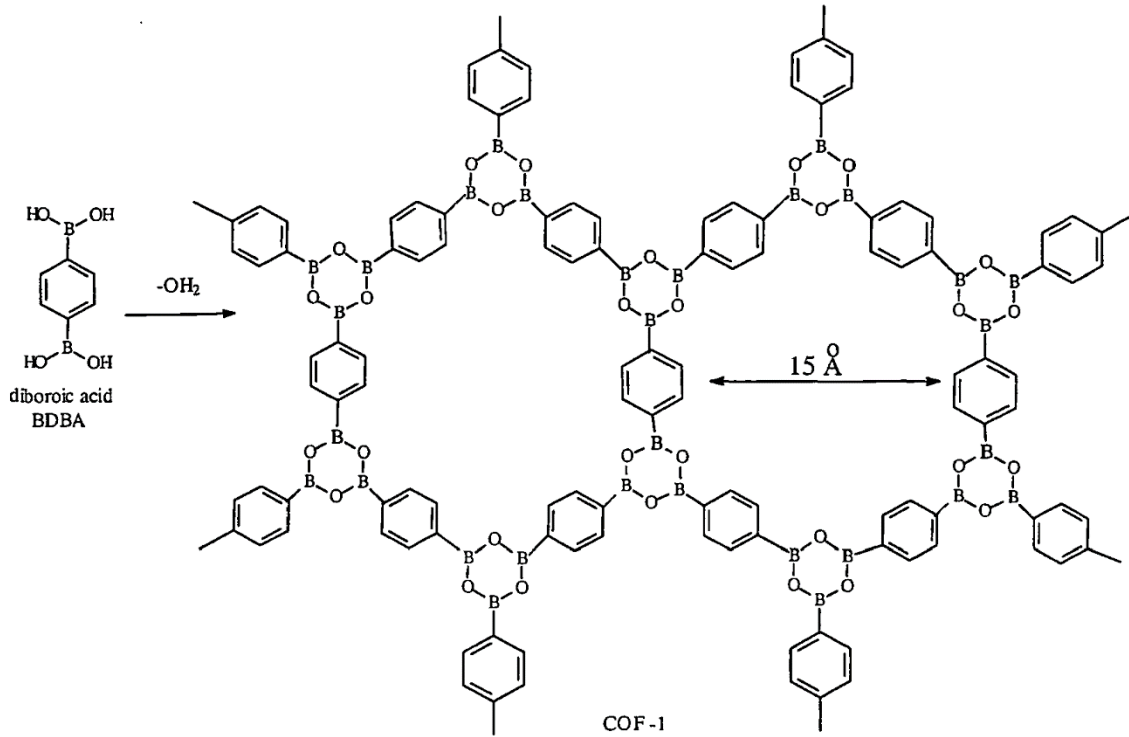


Şekil 3.8. Metal organik çerçeve sentezinin şematik gösterimi (Gupta, 2016)

### 3.3.5.7. Kovalent Organik Çerçeveler

Bugüne kadar pek çok ayrı yöntemle farklı amaçlara yönelik olarak gözenekli malzeme üretilmiştir. Ancak, gözenek geometrisi tasarlanabilir polimerlerin eldesi, bu amaçla hangi yapıtaşlarının kullanılabileceği gibi soruların cevapları gözenekli kimya kavramı sonrasında cevaplanabilmiştir. Gözenek kimyası kullanılarak sentezlenen ilk polimer ailesi metal organik çerçevelerdir. Bu malzemelerde, kompozisyonu oluşturacak metal iyonlarının çok yönlü koordinasyonu ve organik bağlayıcı moleküllerin işlevsel çeşitliliği sayesinde pek çok kombinasyon mümkündür (Mastalerz, 2008; Long ve Yaghi, 2009b; Tranchemontagne ve ark., 2009).

Kovalent organik çerçeveler (COF) ise ilk olarak 2005 yılında Cote ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Cote ve ark., 2005). COF-1 olarak adlandırılan ve geometrik tasarım ilkesi kullanılarak üretilen bu malzemenin sentez şeması Şekil 3.9.'da verilmektedir. COF'lar kovalent bağlı gözeneklerden oluşan kristalin yapıları polimerlerdir. Malzemedeki organik yapı taşları atomik hassaslıkla düzenlenmiş bir geometride birbirlerine entegre olurlar.



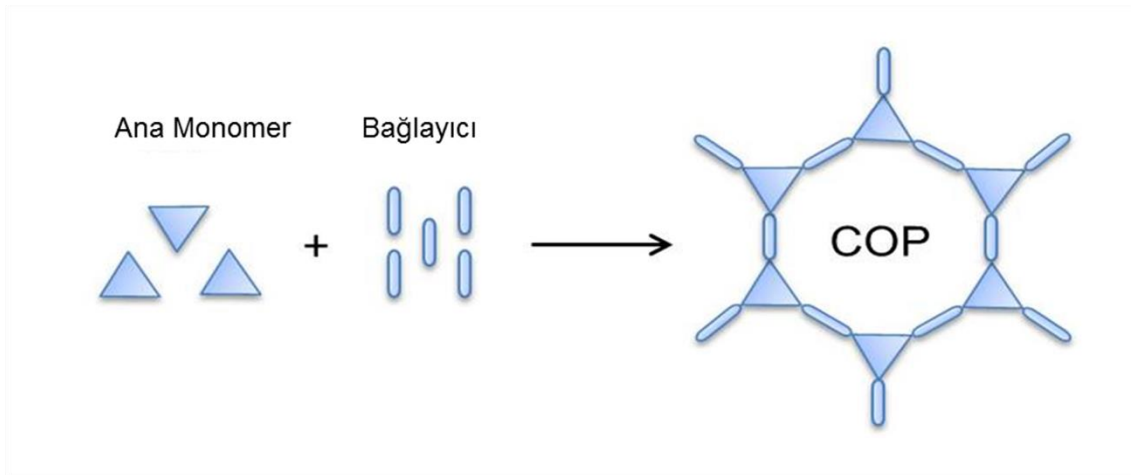
Şekil 3.9. Boronik asit kullanılarak üretilen ilk COF sentezi (Cote ve ark., 2005)

Bu konuda çığır açan bu çalışmanın ardından COF'ların kimyasal sentezi bilim dünyasında oldukça ilgi çekmiş ve pek çok araştırma bu malzemelerin üretimi ve işlevsel kullanımları üzerine odaklanmıştır. Öyle ki geçen kısa zaman içerisinde mikro gözenekli organik polimerler (MOP) (Dawson ve ark., 2011b), hiper çapraz bağlı organik polimerler (HCP)(Martín ve ark., 2011), konjuge mikro gözenekli polimer (CMP)(Dawson ve ark., 2011a), iç mikro gözenekli polimerler (PIM)(McKeown ve Budd, 2010), kovalent triazin çerçeveler (CTF)(Kuhn ve ark., 2008), gözenekli aromatik çerçeveler (PAF)(Ben ve ark., 2009), gözenekli polimer ağlar (PPN)(Yuan ve ark., 2011), polimerik organik çerçeveler (POF), benzimidazol bağlı polimerler (BILP)(Rabbani ve El-Kaderi, 2011) ve kovalent organik polimerler (COP)(Patel ve ark., 2012) gibi pek çok çerçeve yapı malzeme sentezlenmiştir.

Kovalent organik çerçeveler kovalent bağlarla bağlanmış hafif elementlerden oluştuğundan, kütle yoğunlukları düşük ve yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Dahası gözenek yapıları da oldukça karardır (Long ve Yaghi, 2009a). Sentezde kullanılan yapı taşı boyutlarına bağlı olarak, COF'lar iki (2D) veya üç boyutlu (3D) olarak ikiye ayrılabilir (Uribe-Romo ve ark., 2009). 2D COF'larda kovalent bağlı çerçeve, periyodik olarak hizalı sütunlar ile katmanlı bir yapı oluşturmak için sınırlandırılmıştır (O'Keeffe, 2009). Bunun aksine, 3D COF'larda, bu çerçeve bir  $sp^3$  karbonu veya silan atomu içeren

bir yapı bloğu vasıtasıyla üç boyutlu olarak uzatılmıştır (Tranchemontagne ve ark., 2009). 3D COF'lar karakteristik olarak yüksek yüzey alanlarına (bazı durumlarda 4000 m<sup>2</sup>/g'dan büyük), çok sayıda açık alana ve düşük yoğunluklara sahiptir (0,17 g/cm<sup>-3</sup>) (Perry Iv ve ark., 2009). Bu özellikler, 3D COF'ları adsorpsiyon ve gaz depolama uygulamaları için ideal malzemeler yapmaktadır (Spitler ve Dichtel, 2010).

Yukarıda da bahsedildiği üzere son 10 yılda pek çok yeni COF malzeme sentezlenmiş ve bu malzemelerin gaz depolama (Yu ve ark., 2012) ve ayırma (Ma ve ark., 2013), katalizör uygulamaları (Xu ve ark., 2014), optoelektronik uygulamalar (Feng ve ark., 2012), toksik metal iyon ve boyaların giderilmesi (Ding ve ark., 2016) ve enerji depolama (DeBlase ve ark., 2015) gibi pek çok uygulamada performansları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.10. COP sentezinin normal reaksiyon gösterimi (Yavuz, 2012)

Gözenekli polimerler ailesinin yeni bir üyesi olan kovalent organik polimerler (COP) 2012 yılında Patel ve ark. tarafından sentezlenmiş ve bu malzemenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir (Patel ve ark., 2012). COP sentezinde kalıcı gözeneklilik eldesinde hiçbir post-prosesleme veya çapraz bağlama sürecine gerek duyulmadığından, bu malzemeler normal zincir moleküllerinden büyük ölçüde farklılık göstermektedirler. Üretilen malzemenin tutma kapasitesini kaybetmeden haftalarca 100 °C'deki suda ve yüksek basınçlarda (200 bar'a kadar) kararlı kalabildiği gösterilmiştir. Malzeme 65 °C ve altındaki sıcaklıklarda % 100 geri dönüştürülebilirdir (Patel ve ark., 2012). Ayrıca, sentezlerinde nadir toprak elementlerinden oluşan herhangi bir katalizör kullanılmadığından COP'lar oldukça düşük maliyetler ile üretilebilmektedir.

Kovalent organik polimerler (COP) Şekil 3.10.'da gösterildiği gibi çubuk benzeri organik bağlayıcılar ile birleştirilmiş ana monomerlerden meydana gelen nano-gözenekli

malzemelerdir. Organik bağlayıcılar kuvvetli kovalent bağ yapabilme özelliğine sahiptirler. Genellikle oksidatif birleştirme reaksiyonları ile oluşturulurlar.

Kovalent organik çerçevelerin (COF) bir sınıfı olan ve COP-65 ve COP-66 olarak isimlendirilen kovalent organik polimerler, 2014 yılında yine aynı grup tarafından, düşük sıcaklıklarda, düşük maliyetli monomerler kullanılarak ve sadece çözücü ortamında katalizörsüz şekilde sentezlenmiştir (Patel ve ark., 2014). Bu çalışmada polimerler trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) ve pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) monomerleri kullanılarak 80 °C sıcaklıkta dimetil sülfoksit ortamında elde edilmiş ve solvent tutumunda kullanılmıştır. Yapılan çalışmada polimerlerin klorlu solventlere karşı yüksek affinite gösterdiği ve bu solventlerde ~% 500 oranında şişme davranışı (hacim olarak büyüme) gösterdikleri tespit edilmiştir.

Yukarıda verilenlerden hareketle bu çalışmada COP-65 ve COP-66 kovalent organik polimerler literatürde mevcut oksidatif birleştirme reaksiyonu ile sentezlenmiş ve toksik boyaların giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. COP-65 ve COP-66 polimerlerinin yapısal, moleküler ve optik özellikleri sistematik bir şekilde incelenmiştir. Optimum sentez parametrelerinin belirlenmesinin ardından COP-65 ve COP-66'nın toksik boya tutum performansı pH, sıcaklık, temas süresi, boya konsantrasyonu gibi parametreler ve geri dönüşüm açısından değerlendirilmiştir.

### 3.3.6. Adsorpsiyon izotermi

Boya tutum ile ilgili çalışmalarda genel olarak adsorpsiyonun doğası izotermi olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında da sentezlenen polimerlerin boya tutum çalışmalarını değerlendirilmesinde adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbent birim kütlesince adsorbe edilen kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonunu ifade eder (Sajab ve ark., 2011). Genel olarak, sabit sıcaklık ve pH'da adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izoterm denklemleri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonu için tahmini modellemede önemli bir rol oynamaktadır. Adsorplanan boya miktarı ile solüsyondaki

denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlayan Langmuir ve Freundlich izotermi en fazla bilinen izoterm modelleridir ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916). Bu nedenle sentezlenen polimerlerin boya tutum çalışmalarının değerlendirilmesinde bu iki adsorpsiyon izoterm modeli kullanılmıştır.

### 3.3.6.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm teorisi homojen bir adsorbent yüzeyi üzerinde adsorbanın tek katmanlı olarak tutulmasını varsaymaktadır. Adsorpsiyon, genellikle izotermle, yani adsorban miktarını adsorbent üzerine bağlayan işlevlerle açıklanır. Langmuir izoterm modeli, düzlem yüzeyinde homojen olarak birçok aktif adsorpsiyon merkezi içeren bir yüzeye adsorbanların tek tabaka olarak adsorpsiyonunu varsayar. Bu homojen yüzeylerdeki aktif merkezlerin dolması, o aktif merkez tarafından daha fazla adsorpsiyon yapılamayacağını göstermektedir. Bu durum homojen yüzeyin maksimum adsorpsiyona ulaşacağı bir doyma noktasına geldiğini gösterir (Langmuir, 1916; Periasamy ve Namasivayam, 1994; Monash ve Pugazhenth, 2009). Langmuir izoterm modelinin doğrusal formu aşağıdaki denklem kullanılarak yazılabilir (Langmuir, 1916):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3.1)$$

denkleme;

$C_e$  : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$q_m$  : adsorbentin birim ağırlığı başına maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

$q_e$  : denge sırasında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$K_L$  : langmuir sabiti (L/mg)

ifade etmektedir. Bu denklemden yola çıkarak  $C_e/q_e$  değerinin  $C_e$  değerine bağlı değişiminin grafiği elde edilmektedir. Bu grafikteki doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/q_m$  ve  $1/K_L \cdot q_m$  değerleri ile bulunur.

Langmuir izotermi temel özelliği, aşağıdaki eşitlikle tanımlanan ayırma faktörü ( $R_L$ ) olarak adlandırılan boyutsuz bir faktör ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için  $R_L$  boyutsuz ayırma faktörü sabiti denklem

3.2’de verildiği gibi hesaplanır. Bu sabitin aldığı değerler Çizelge 3.2.’de verildiği gibi malzemenin adsorpsiyona elverişli olup olmadığını göstermektedir (Ho ve Wang, 2004).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L.C_0} \quad (3.2)$$

$C_0$ : adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)

**Çizelge 3.2.**  $R_L$  (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri

$R_L$ Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli

### 3.3.6.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, heterojen bir yüzey üzerindeki boyanın adsorpsiyonunun çok katmanlı adsorplama ile gerçekleştiğini varsayar. Bu denkleme göre adsorbent yüzeyinde bulunan alanlar heterojendir. Buda malzemenin çeşitli adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modelinin doğrusal formu, aşağıdaki denklemlerle verilmiş ve denge verilerini tanımlamak için de bu denklemler kullanılmıştır (Freundlich, 1906).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (3.3)$$

denklemlerde;

$C_e$  : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$  : denge sırasında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$K_F$ : Freundlich sabiti (L/g)

$n$  : adsorpsiyon yoğunluğunu (birimi yok)

ifade etmektedir. Denklem (3.3)’ten yola çıkarak  $\ln q_e$ ’nin  $\ln C_e$ ’ye göre değişiminin grafiği elde edilmektedir. Bu grafikteki doğrunun eğimi  $1/n$  değerini ve kesim noktası  $\ln K_F$  değerini verir.  $n$  değeri bize bu modelin heterojen yoğunluğunu vermektedir. Eğim  $1/n$ , 0 ve 1 aralığında değer alır ve adsorbent yüzeyin heterojenliğinin bir ölçüsüdür.  $1/n$  değerinin sıfıra yaklaşması, emici yüzeyin daha heterojen hale geldiğini gösterir (Chiou ve Li, 2002).

Yapılan adsorpsiyon çalışması hangi izotermin daha iyi açıkladığını bulmak için deneysel olarak elde edilen verilerin bütün izoterm denklemlerine uygulanması gerekir. Bu denklemlerden elde edilen grafiklerin doğrusal bir grafik oluşturması o izoterm çeşidinin, yapılan adsorpsiyon için en elverişli izoterm modeli olduğunu gösterir. Ayrıca yapılan adsorpsiyon çalışmasını birden fazla izoterm modeli de destekleyebilir.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Kovalent Organik Polimerlerin Sentezi

Bu tez çalışması; kovalent organik polimerler ailesine mensup COP-65 ve COP-66 polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bu polimerler ile belirlenen şartlar altında bazı model kirletici boyaların tutum performansını değerlendirmek şeklinde tasarlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle COP-65 ve COP-66 polimer numuneleri literatürden farklı olarak -katalizörsüz oksidatif birleştirme polimerizasyonu- yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu sayede 80 °C gibi düşük bir sıcaklıkta sadece dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü ortamında monomerlerin oksidatif birleşmesi ile gözenekli polimerler başarıyla üretilmiştir.

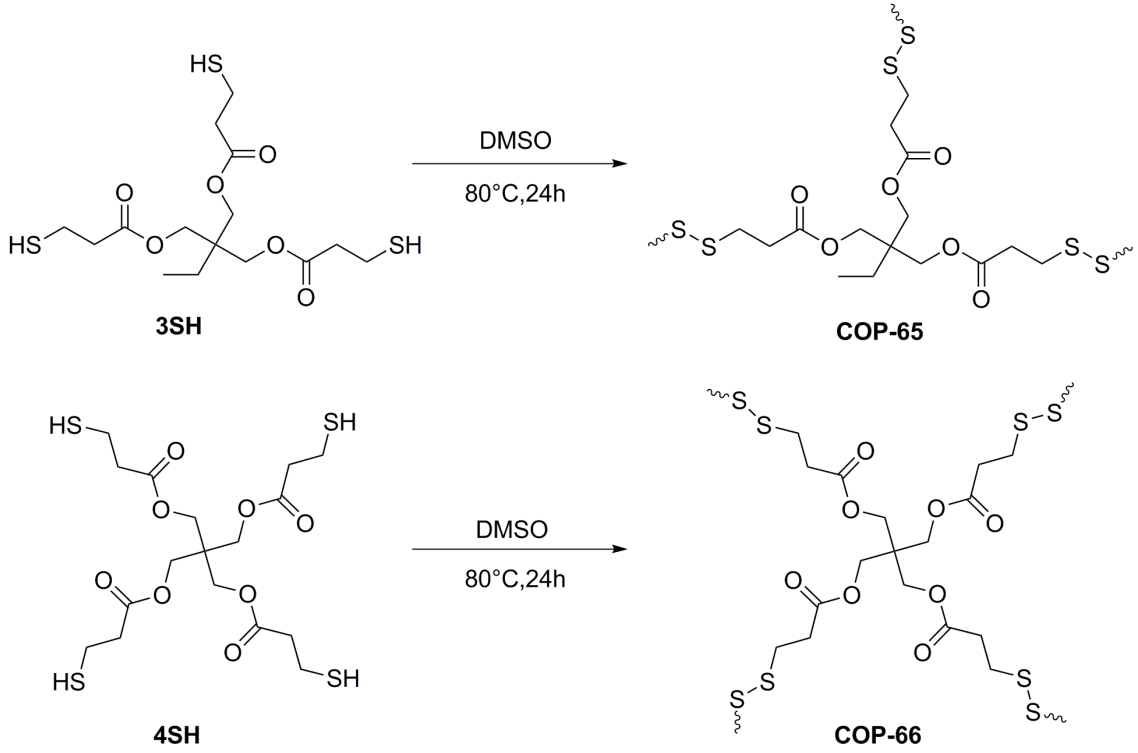
Polimer sentezi sırasında kullanılan kimyasallar (monomer, çözücü, vb.) Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Tüm kimyasallar ticari olarak temin edilmiş ve sentez öncesi herhangi bir ilave işleme tabi tutulmamıştır.

**Çizelge 4.1.** COP-65 ve COP-66'nın üretiminde kullanılan kimyasallar ve amaçları

Kimyasal	Amaç
Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (% 95.0, Aldrich)	Monomer
Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (% 95.0, Aldrich)	Monomer
Dimetil sülfoksit (DMSO), (% 99.0, Aldrich)	Çözücü
Metanol, susuz (% 99.8, Aldrich)	Temizlik
Tetrahidrofuran (THF), susuz (% 99.9, Aldrich)	Gözenek açıcı

COP-65 ve COP-66 polimerlerinin sentez şeması Şekil 4.1.'de verilmektedir. Çalışmada öncelikle COP-65 malzemesi sentezlenmiştir. COP-65'in eldesinde monomer:çözücü oranı molce 1:5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Sentez sırasında öncelikle 1 mol trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (% 95.0, Aldrich) ve 5 mol dimetil sülfoksit (DMSO) (% 99.0, Aldrich) cam bir vial ekleilmiş ve manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırma işlemi başlatılmıştır. Reaksiyon yağ banyosu içerisinde 80 °C sıcaklıkta ve 600 rpm dönme hızı şartlarında sürdürülmüştür. Yapılan gözlemler sonucunda çözeltide 20 sa. sonunda belirgin bir yoğunlaşma, 22 sa. sonunda ise katılaşma

meydana geldiği görülmüştür. Bu gözleme dayanarak reaksiyon yukarıda verilen şartlar altında 24 sa. boyunca sürdürülmüş ve numune oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 4.1. COP-65 ve COP-66 polimerlerinin reaksiyon şeması

Polimerizasyon reaksiyonuna katılmayan monomer ve kirliliklerin uzaklaştırılması amacı ile katılaştıran ürün 5 mL metanol (% 99.8 saflıkta) ile karıştırılmış ve 12 sa. kapalı şekilde karıştırılmaksızın bekletilmiştir. Metanol ile temizlenen reaksiyon ürünleri, gözeneklerinin açılmasına yönelik olarak 5 mL tetrahidrofur (THF) (% 99.9 saflıkta) ile karıştırılmış ve bu şekilde 12 sa. daha karıştırılmaksızın bekletilmiştir. THF ile yıkama işlemi 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen ürün vakum altında 24 sa. boyunca 100 °C'de kurutulmuştur.

Tez çalışması kapsamında COP-65 malzemesinin sentezinde kullanılan üretim basamakları uygulanarak COP-66 malzemesi de sentezlenmiştir. COP-66'nın eldesinde monomer:çözücü oranı molce 1:5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Sentez sırasında öncelikle 1 mol pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (% 95.0, Aldrich) ve 5 mol DMSO cam bir vialde eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırma işlemi başlatılmıştır. Reaksiyon yağ banyosu içerisinde 80 °C sıcaklıkta ve 600 rpm dönme hızı şartlarında sürdürülmüştür. COP-65 eldesinde değinildiği üzere COP-66 sentezinde de ürün oluşumu gözlemlenerek reaksiyonun 24 sa.'te bitirilmesine karar verilmiştir. Temizleme ve

gözenek açılması aşaması sonrası ürün vakum altında 24 sa. boyunca 100 °C'de kurutulmuştur.

## 4.2. Boya Tutum Çalışmaları

Bu tez çalışmasında boya tutum çalışmaları, yukarıda sentezi anlatılan COP-65 ve COP-66 polimerler kullanılarak yapılmıştır. Boya adsorpsiyon denemelerinde alizarin sarısı (AY), metil turuncu (MO), turuncu G (OG), metilen mavisi (MB), rodamin B (RhB) ve kristal mor (CV) boyları kullanılmıştır. Deneylerde UV-vis spektrofotometre cihazının (Quantification) miktar tespit programı kullanılarak, her bir boyanın adsorpsiyon dalga boyu için ayrı bir altyapı (base line) hazırlanmıştır. Kullanılan boyların dalga boyları; *a*) katyonik boylar; MB = 668 nm, RhB = 554 nm, CV = 594 nm ve *b*) anyonik boylar; AY = 374 nm, MO = 463 nm ve OG = 481 nm şeklinde sisteme girilmiştir.

Boya tutum çalışmaları 100 mg COP-65 veya COP-66 polimer ve 500 mg/L konsantrasyonda hazırlanan 5 mL boya solüsyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer ve boya solüsyonu, cam vialler içinde, inkübatör karıştırıcıda (ZHWHY-200B, Labwit, Şanghai, Çin) oda sıcaklığında ve 200 rpm karıştırma hızı şartlarında 24 sa. boyunca bekletilmiştir. Karıştırma sonrası boya solüsyonunun UV-vis spektrumu önceden sisteme girilen base line ile karşılaştırılmış ve aradaki fark polimerin boya tutum miktarı olarak değerlendirilmiştir.

### 4.2.1. pH Değişiminin etkisi

Yukarıda bahsi geçen çalışmalarda sentezlenen polimerlerin sadece katyonik boylara karşı bir affinite gösterdiği anlaşılmıştır. Bu nedenle deney parametrelerindeki değişimin boya tutumu üzerine etkisinin incelenebilmesi için sadece katyonik boylar kullanılarak denemelere devam edilmiştir. Boya solüsyonunun başlangıç pH'nının boya tutumuna etkisi 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH solüsyonları kullanılarak değerlendirilmiştir. pH ayarlama işlemi, hazırlanan stok boya solüsyonlarına HCl veya NaOH damlatılarak bir pH metre ile sürekli ölçüm alınmış ve istenilen pH elde edilene kadar bu şekilde devam edilmiştir. Bu yöntem ile farklı pH değerlerinde (2, 4, 6, 8 ve 10) stok boya solüsyonları hazırlanmıştır. Bu stok solüsyonlar kullanılarak boya tutum deneyleri yukarıda verilen şartlarda COP-65 ve COP-66 için tekrarlanmıştır. Boya

solüsyonunun başlangıç pH değerinin boya tutumuna etkisini belirlemek için yapılan denemeler pH = 8 değerine sahip solüsyonlarda, polimerler tarafından en fazla CV boyasının tutulduğunu göstermiştir.

#### **4.2.2. Sıcaklık değişiminin etkisi**

Boya solüsyonunun başlangıç pH değerinin boya tutumuna etkisinin incelendiği denemelerle elde edilen sonuçlar çerçevesinde diğer deney parametrelerinin optimizasyonu pH=8 değerinde CV boya solüsyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla boya adsorpsiyon deneyleri her iki polimer malzeme için yukarıda verilen aynı şartlar altında fakat 25, 40, 55, 70 ve 90 °C’de tekrar edilmiştir. Ölçümler sonucunda en fazla miktarda boyanın 70 ve 90 °C’de tutulduğu görülmüş, bu nedenle denemelere 70 °C’ye ısıtılan solüsyonlar kullanılarak devam edilmiştir.

#### **4.2.3. Temas süresinin etkisi**

Sentezlenen polimer malzemelerin boya tutumunda temas süresinin etkisi 100 mg COP-65 ve COP-66 polimeri ve 500 mg/L konsantrasyonda ve pH = 8 değerinde hazırlanan CV boya solüsyonu kullanılarak belirlenmiştir. Karıştırma işlemi 70 °C’de gerçekleştirilmiştir. UV-vis ölçümleri 5., 10., 15., ve 30. dakikalarda alınan örnek numunelerde tekrarlanmış, ilk yarım saatten sonra her 30 dk.’da bir toplam 5 saatlik süre için devam ettirilmiştir. 5. saat sonunda boya tutumunun durması nedeniyle deneyler sonuçlandırılmıştır. Bu deneme sonucunda COP-65 polimerinin aynı şartlar altında COP-66 polimerine göre daha yüksek miktarda boya adsorpladığı görülmüştür.

#### **4.2.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi**

Başlangıç boya konsantrasyonunun boya tutumuna etkisi CV boya solüsyonlarının farklı miktarda boya içerecek şekilde hazırlanması ile incelenmiştir. Bu amaçla 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L konsantrasyonlarında CV boya solüsyonları hazırlanmıştır. Deneyler, COP-65 polimeri kullanılarak ve yukarıda belirlenen pH, sıcaklık ve temas süresi parametreleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile boya tutum miktarının

da arttığı ve en fazla boyanın 500 mg/L konsantrasyonda hazırlanan CV boya solüsyonunda adsorplandığını göstermiştir.

#### **4.2.5. Geri bırakma ve yeniden kullanılabilirlik**

Polimerlerin boya tutum sonrası, boyayı geri bırakma miktarları THF kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yukarıda belirlenen optimum şartlarda COP-65 polimer malzeme kullanılarak CV boya tutum deneyi yapılmıştır. 5 sa. sonunda polimer boya solüsyonundan çıkarılmış ve 5 mL THF'ye daldırılmıştır. Bu haliyle inkübatör karıştırıcıda oda sıcaklığında ve 200 rpm karıştırma hızı şartlarında 24 sa. boyunca tutulmuştur. Bu süre sonunda, THF ile yapılan UV-vis ölçümleri kullanılarak polimerden THF'ye aktarılan boya miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Boyası geri bırakılmış polimer malzeme ile toplam 5 kez boya tutum çalışması yapılmış ve üretilen polimerlerin yeniden kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

### **4.3. Karakterizasyon**

Sentezi gerçekleştirilen polimerlerin yapısal, kimyasal, optik, yüzey ve boya tutum özellikleri; FT-IR, elementel analiz, BET, SEM ve UV-Vis yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

#### **4.3.1. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR)**

COP-65 ve COP-66 polimerlerinin yapısal karakterizasyonu Bruker marka VERTEX-70 model FTIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler; 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 4  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlük kullanılarak elde edilmiştir.

#### **4.3.2. Elementel analizi**

Sentezi gerçekleştirilen polimerlerde, polimerleşmenin gerçekleştiğini görmek için yapılan elementel analiz için LECO, CHNS-932 cihazı kullanılmış ve C, H, N, O ve S miktarları hesaplanmıştır. Ölçümlerde; 950-1000 °C'deki yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı organik bileşiklerin yakılması ile element yüzdeleri tayin edilmiştir.

#### **4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri**

Üretimi gerçekleştirilen COP-65 ve COP-66 polimerlerinin BET yüzey alanı ölçümleri Micromeritics TriStar II 3020 azot adsorpsiyon-desorpsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 100 ile 500 mg arasında değişen miktarlar kullanılmış ve ölçüm sırasında gaz tutunma kinetiğini arttırabilmek amacıyla ölçüm öncesi numuneler 80 °C’de 24 sa. boyunca gaz-giderme (degassing) işlemine tabi tutulmuştur.

#### **4.3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)**

COP-65 ve COP-66’nın yüzey morfolojisi SM Zeiss LS-10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. İnceleme öncesi numunelerin yüzeyi, saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile ~ 10 nm kalınlıkta Au ile kaplanmıştır.

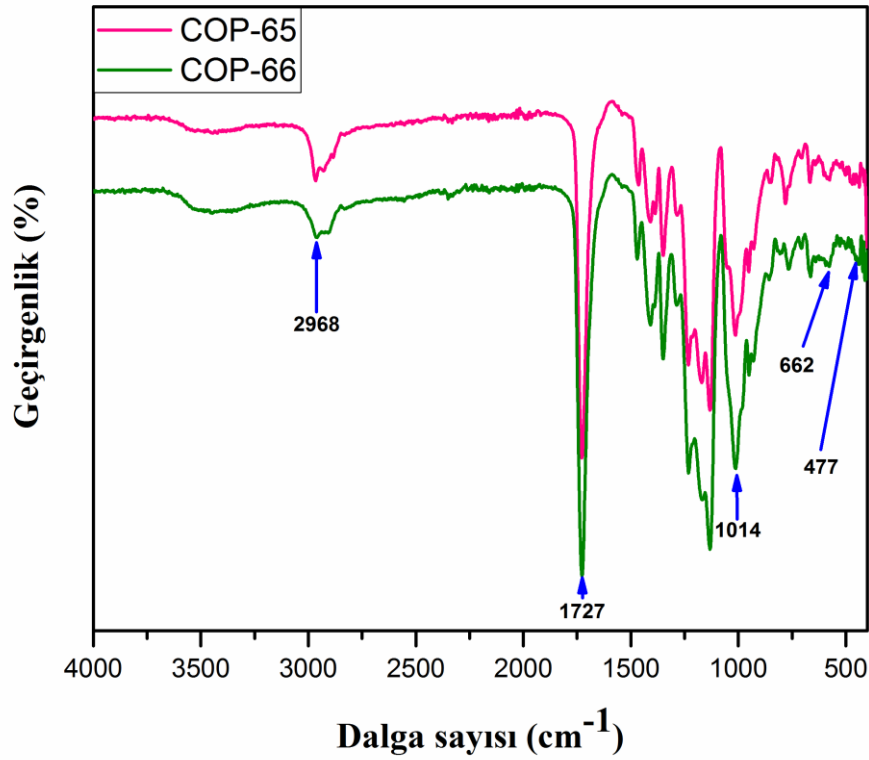
#### **4.3.5. UV-Vis Spektrofotometre ölçümleri**

Üretilen COP-65 ve COP-66 polimerleri ile yapılan boya adsorpsiyon ölçümleri 190-900 nm arasındaki UV-Vis spektrumları, Biochrom Libra S22 spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Geçirgenlik değerleri 60 nm/dk. tarama hızı ile ölçülmüştür. Ölçümler sırasında değer kaydetme her 1 nm’de bir olacak şekilde ayarlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya solüsyonlarından 3 mL alınarak standart kuvars küvetlere yerleştirilmiş ve ölçüm yapılmıştır.

## 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 5.1. Yapısal Özellikler

Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen COP-65 ve COP-66 polimerlerinin moleküler yapısı, morfolojik özellikleri ve optik özellikleri; Bölüm 4.3.'te ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere, FT-IR, elementel analiz, SEM ve BET kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.



Şekil 5.1. COP-65 ve COP-66 polimerlerinin FT-IR spektralleri

Oksidatif birleştirme yöntemi ile sentezlenen COP-65 ve COP-66 polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.1.'de verilmektedir. Bilindiği üzere FT-IR spektrumları ile polimer malzemelerdeki fonksiyonel grupların karakteristik titreşimleri belirlenebilmektedir. Sentezlenen ürünlerde mevcut bulunan -C=O, -C-O, -C-S ve -S-S- fonksiyonel gruplar için karakteristik titreşim piklerinin pozisyonları literatürden sırasıyla 1733, 1041, 667 ve 477  $\text{cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Rosenthal ve ark., 2011; Patel ve ark., 2014).

Polimerlerin sentezinde kullanılan monomerlerdeki fonksiyonel tiyol gruplarından kaynaklanan S-H gerilmesi FT-IR'da  $2557\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli pik meydana getirmektedir. Şekil 5.1.'de COP-65 ve COP-66'ya ait spektrumlarda bu pike rastlanılmaması üretilen ürünlerde monomer bulunmadığını göstermektedir. Hatırlanacağı üzere, sentezlenen COP-65 ve COP-66 polimerlerinde gözenekli yapı S-S bağlarının oluşumu sonucu ortaya çıkmaktadır. S-S gerilmelerinin FT-IR'da  $477\text{ cm}^{-1}$  pozisyonunda bir pik oluşturduğu bilinmektedir (Rosenthal ve ark., 2011; Patel ve ark., 2014). Şekilde ok ile gösterildiği üzere, literatürdeki örneklere benzer şiddette  $477\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pikler, her iki polimer için de sentez sırasında S-S bağlarının oluştuğunu kanıtlamaktadır. Spektrumun parmak izi bölgesi olarak da bilinen  $1500 - 500\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen -C-C, -C-O ve -C-S gerilmelerinden elde edilen titreşimlerin spektrumlarda belirli miktarda sola kaydığı görülmektedir. Örneğin, C-S bağı sinyali genellikle  $667\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilirken bu çalışmada elde edilen polimerler için bu değer  $662\text{ cm}^{-1}$  olduğu belirlenmiştir. Bu kaymanın, polimerleşme sonrası hidrojen atomundan kaynaklanan karbon atomunun, kükürtten etkilenmesi sebebiyle oluştuğu bilinmektedir (Basak ve ark., 2014; Chang ve Emrick, 2014). Spektrumlarda  $2800$  ve  $3000\text{ cm}^{-1}$  pozisyonunda gözlemlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

**Çizelge 5.1.** COP-65 ve COP-66 polimerler için hesaplanmış teorik ve elementel analiz (CHOS) değerleri

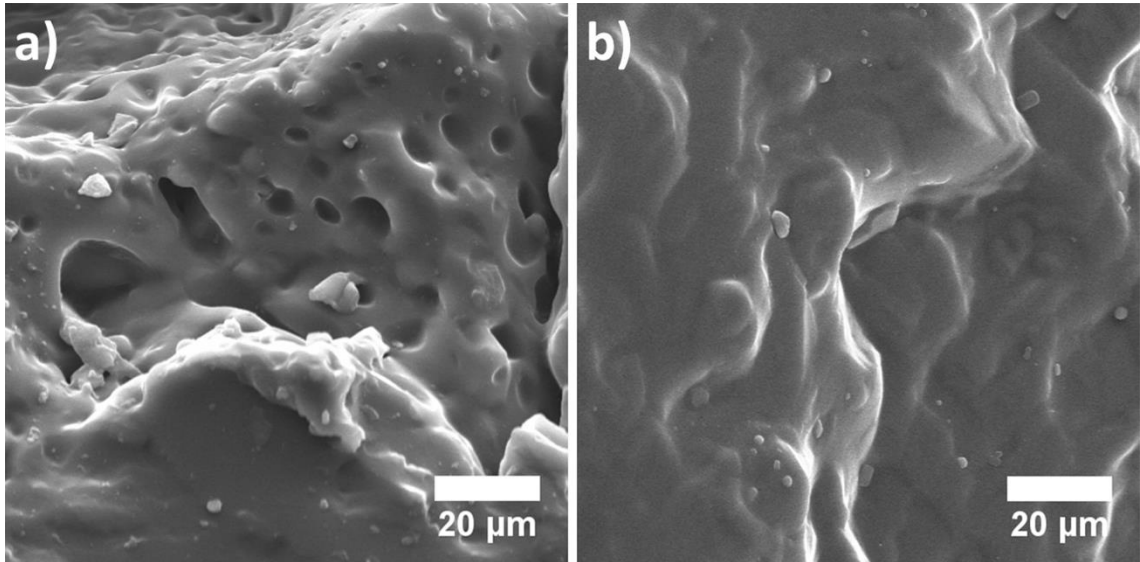
COP'lar	% C		% H		% O		% S	
	Teor.	Deney.	Teor.	Deney.	Teor.	Deney.	Teor.	Deney.
<b>COP-65</b>	45.55	43.93	5.86	6.43	24.27	25.13	24.32	23.86
<b>COP-66</b>	42.13	42.75	4.99	5.37	26.41	27.07	26.47	25.91

Çizelge 5.1 COP-65 ve COP-66 polimerlerinin içerdiği karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O) ve kükürt (S) elementleri için hesaplanmış ve ölçülmüş değerleri göstermektedir. Bu tablo FT-IR sonuçlarının desteklenmesi amacı ile verilmiştir. Teorik hesaplamalar ağ yapısındaki bir molekülde bulunan bütün elementlerin ağırlıkları bulunmakta ve her bir elementin toplam element ağırlığına bağlı olarak yüzdelik değeri hesaplanmaktadır. Elde edilen COP-65 ve COP-66 polimerlerinin elementel analiz (C, H, S ve O) sonuçları, teorik olarak hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldığında, teorik sonuçlardaki % S oranı COP 65 ve COP 66 için %24,32 ve %26,47 iken deneysel sonuçlar için bu değerler %23,86 ve %25,91 olarak elde edilmiştir. Elementel analiz ve teorik

hesaplamalardan elde edilen değerlerin birbirine yakın çıkması istenilen polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir. Literatürde de teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılması ile polimer oluşumunun açıklanması üzerine çalışmalar mevcuttur (Patel ve ark., 2014). Dahası, bu ufak fark saklama koşulları ya da reaksiyonun %100 gerçekleşmemesinden (monomerlerin % 100 reaksiyona girmemesi) kaynaklanabilir. Sonuç olarak elementel analiz ve FT-IR ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde kullanılan sentez şartlarında COP-65 ve COP-66 polimerlerinin başarı ile oluşturulabildiği söylenebilir.

## 5.2. Morfolojik özellikler

Sentezlenen polimer malzemelerin morfolojik incelenmesi SEM ve BET yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2 (a) ve (b) sırası ile COP-65 ve COP-66'nın SEM görüntülerini vermektedir.



Şekil 5.2. Elde edilen polimer numunelerin SEM görüntüleri a) COP-65, b) COP-66

Resimlerden de anlaşılacağı üzere SEM ile polimerlerin yapısında herhangi bir ayrıntı görülememektedir. Ağ yapısına dair bir fikir edinilebilmesi açısından SEM'de büyütme miktarı artırılmış, fakat bu durum polimerde yırtılma olarak isimlendirilen bozunmaya yol açtığından SEM incelemelerinden genel görünüm dışında bir bilgi edinilememiştir. Elektron mikroskopu incelemelerinin polimer mikroyapısı hakkında bilgi vermemesi nedeni ile üretilen numunelerin BET analizi gerçekleştirilmiştir.

Analizler COP-65 ve COP-66'nın yüzey alanı ve gözeneklilik boyutunun belirlenebilmesi için 77 K sıcaklıkta N<sub>2</sub> gaz adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BET analizi sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.2.'de verilmektedir.

**Çizelge 5.2.** COP-65 ve COP-66 polimerlerinin BET analizi sonuçları

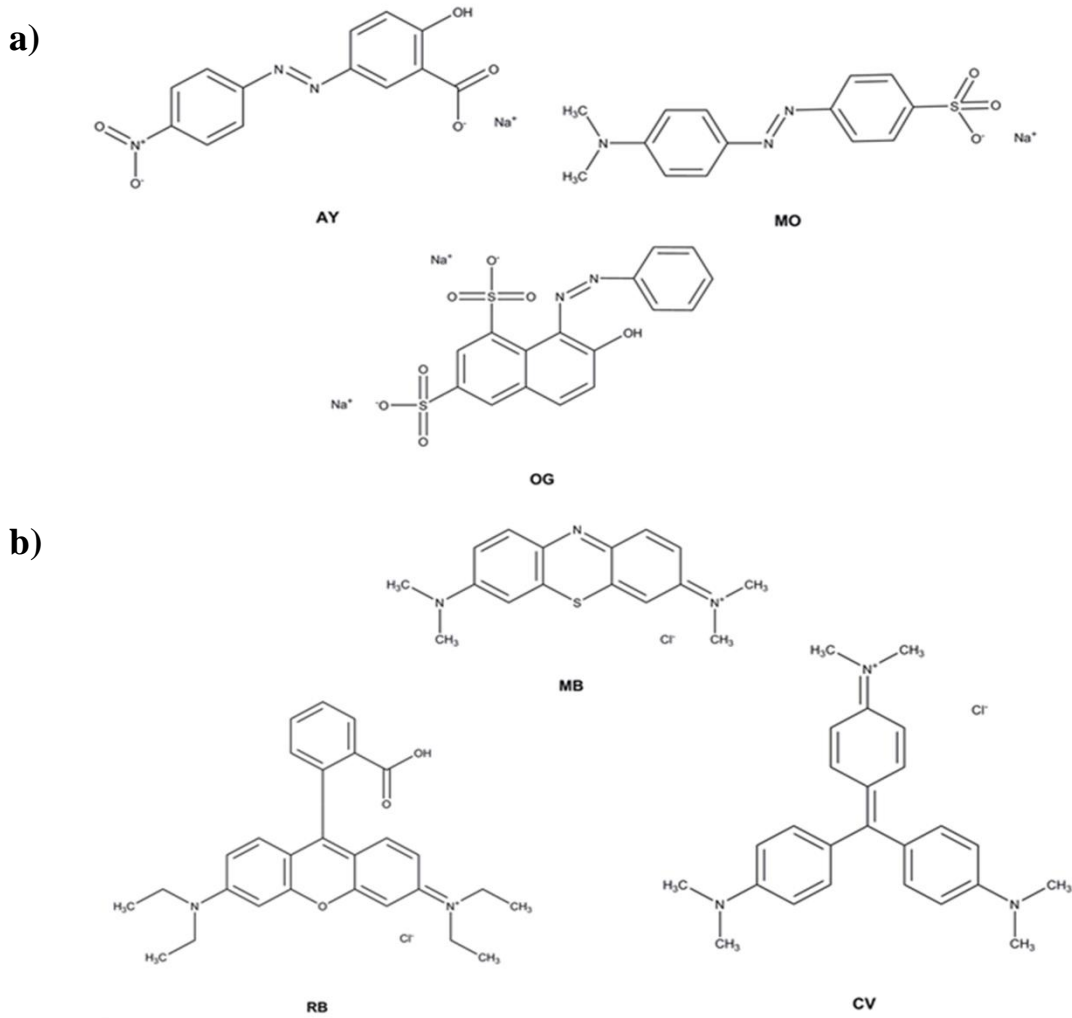
Yüzey Alanları ve Gözenek Boyutları			
Malzeme	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Langmuir (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Gözenek Boyutu (nm)
<b>COP-65</b>	0.012	0.06	12.26
<b>COP-66</b>	0.005	0.01	4.9

Çizelgeden görüldüğü üzere, üretilen COP-65 polimer malzemenin ortalama gözenek boyutu 12,26 nm olarak elde edilmiştir. Bu malzemenin BET yüzey alanı değeri ise 0,012 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>'dir. Öncelikle elde edilen gözenek boyutu değerleri COP-65'in istenildiği üzere mezo-gözenekli olarak üretilebildiğini göstermektedir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğinin (*IUPAC*) gösterimine göre, mikro gözenekli malzemelerin gözenek çapları 2 nm'den küçüktür ve makro gözenekli malzemelerin gözenek çapları 50 nm'den büyüktür. Dolayısıyla mezogözenekli malzemeler bu iki malzeme arasında yer almaktadır (Guo ve ark., 2016). Bu düşük yüzey alanı değerine rağmen, malzemenin 12 nm civarındaki ortalama gözenek boyutu esas alındığında, bu çalışmada sentezlenen COP-65'in çözücü, metal iyonu, pigment ve boya tutumu uygulamalarında kullanılabileceği söylenebilir.

Çizelgede COP-66 polimeri için verilen değerler incelendiğinde bu malzemenin COP-65'e oranla hem daha düşük değerde yüzey alanına hem de ortalama gözenek boyutuna sahip şekilde sentezlenmiş olduğu görülebilir. COP-66 için bu değerler sırası ile 0,005 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve 4,9 nm'dir. Bu boyutta gözeneklerin tespiti COP-66'nın mezo-gözenek sınırında oluştuğunu ifade etmektedir. Alan ve gözenek boyutu açısından bakıldığında polimer özellikleri arasındaki farkın nedeni, temelde Şekil 4.1.'den de görülebileceği üzere COP-66'nın oluşumunda polimerleşme reaksiyonunun dört değerlikli alifatik yapılardan ilerlemesi, COP-65 için ise polimerleşmenin üç değerlikli alifatik yapılardan ilerlemesidir. Bu durumda, COP-66 oluşumunda, aynı hacmin ilave bir alifatik yapı tarafından doldurulduğu söylenebilir.

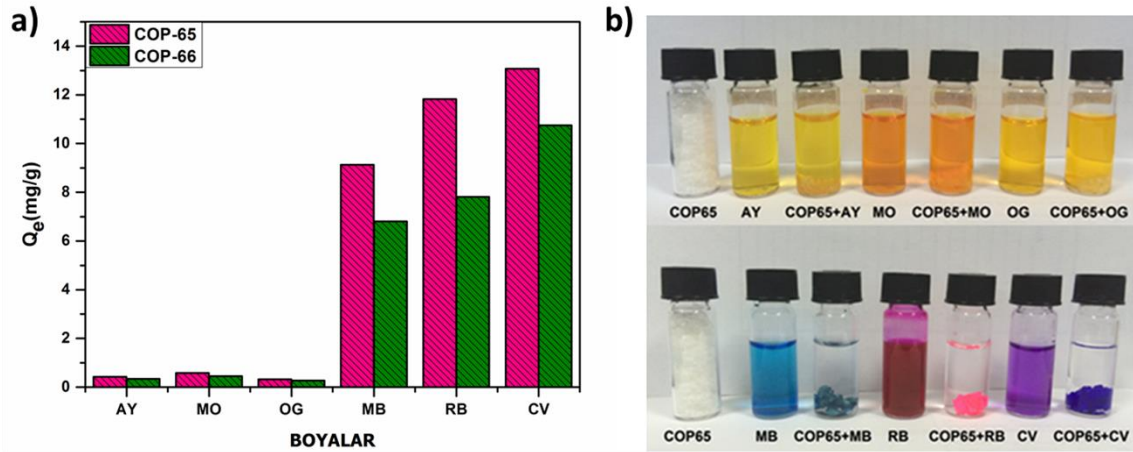
### 5.3. Boya Tutum Analizleri

COP-65 ve COP-66 polimerlerinin hidrofobik yapıda ve uygun gözenek boyutunda oluşmaları, bu malzemeler ile karmaşık organik moleküllere sahip kirleticilerin uzaklaştırılmasını mümkün kılmaktadır. Tekstil endüstrisinde pek çok farklı boya kullanılmakla beraber bu tez çalışmasında hem üretim kolaylığı hem de yaygın kullanımları nedeniyle 6 çeşit (3 anyonik, 3 katyonik) boya seçilerek, tutum çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu boyaların kimyasal yapıları Şekil 5.3. (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 5.3. (a)'da verilen kimyasal yapılar bu tez çalışmasında kullanılan AY, MO ve OG anyonik boyalara aittir. Şekil 5.3. (b)'de gösterilen kimyasal yapılar ise MB, RB ve CV katyonik boyalara aittir.



**Şekil 5.3.** Boya tutum çalışmaları için seçilen anyonik ve katyonik boya türlerinin kimyasal yapıları; (a) alizarin sarısı (AY), metil turuncu (MO) ve turuncu G (OG), (b) metilen mavisi (MB), rodamin B (RB) ve kristal mor (CV)

Çalışma süresince gerçekleştirilen tüm adsorpsiyon deneylerinde 100 mg COP-65 veya COP-66 polimeri kullanılmıştır. Boya tutum deneylerinde sıcaklık, pH, temas süresi ve boya konsantrasyonu parametreleri değişken olarak incelenmiştir. Şekil 5.4 (a) her iki polimer için de anyonik ve katyonik boya tutum çalışmaları sonucunda elde edilmiştir. Grafiğin “y” eksenini 100 mg polimer, 500 mg/L konsantrasyonda boya solüsyonu ve oda sıcaklığında 24 sa. süre sonunda COP-65 ve COP-66 polimerlerinin adsorplayabildiği boya miktarlarını göstermektedir. Şekilden de açıkça görülebileceği üzere hem COP-65 hem de COP-66 malzemesi katyonik boyalara karşı seçici bir tutum göstermektedir. Her iki polimer karşılaştırıldığında ise COP-65’in COP-66’dan aynı şartlar altında daha fazla katyonik boya tutabildiği görülmektedir. MB, RB ve CV boya türleri COP 66 polimeri tarafından sırasıyla 6,8, 7,8 ve 10,7 mg/g miktarında tutulabilirken, aynı boyalar COP-65 tarafından 9,5, 10,9, ve 13,4 mg/g miktarlarında tutulabilmiştir. Şekil, anyonik boyaların tutumu açısından incelendiğinde tüm boyalar için tutum miktarının her iki polimerde de 1 mg/g’den daha az olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.4.** (a) COP-65 ve COP-66'nın anyonik ve katyonik boya solüsyonları için adsorpsiyon kapasiteleri (100 mg polimer, 500 mg/L konsantrasyonda boya solüsyonu, oda sıcaklığı, 24 sa.) (b) COP-65'in anyonik ve katyonik boya tutum deneyinin dijital resimleri (ayrıntılar için metne bakınız)

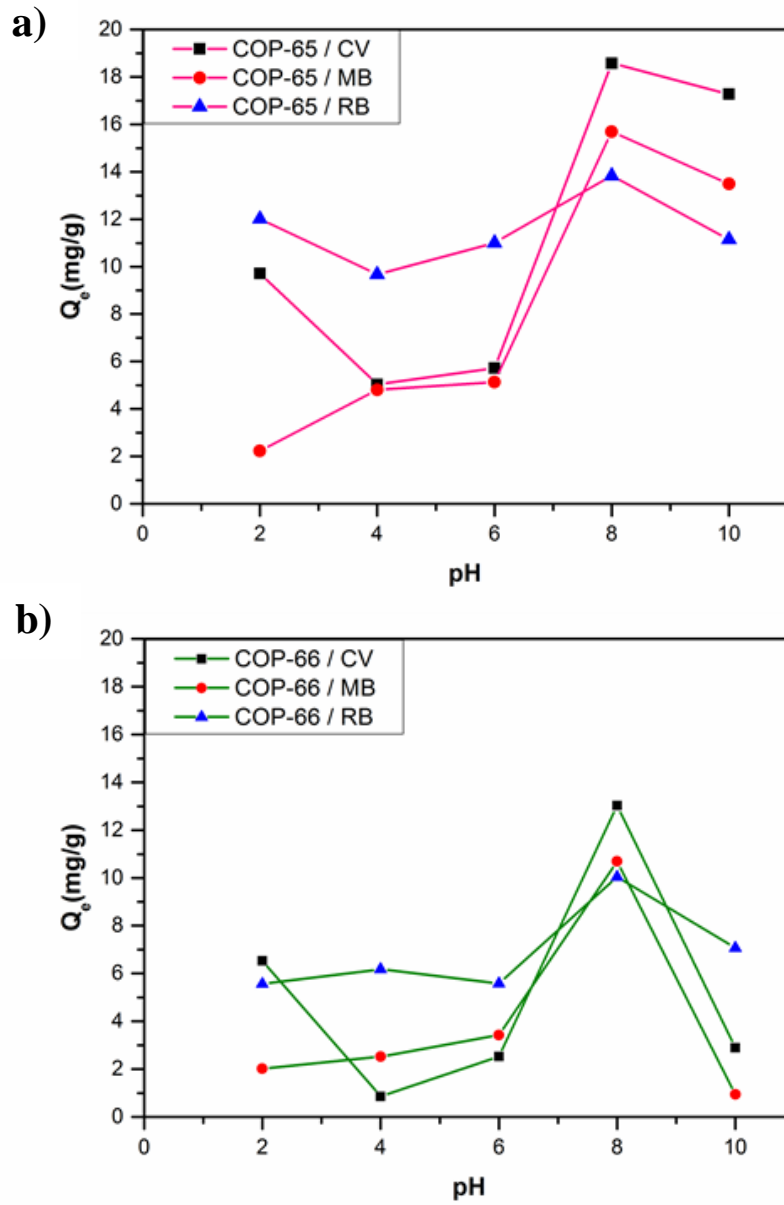
COP-65 polimerinin anyonik ve katyonik boya tutumundaki davranışı Şekil 5.4 (b)'den daha açık şekilde anlaşılabilir. Şekildeki üst sırada dijital resimleri verilen numuneler soldan sağa doğru COP-65 polimeri, AY boya solüsyonu, 24 sa. sonunda COP-65 tarafından tutum sonrası AY solüsyonunu göstermektedir. Benzer şekilde COP-65'in MO ve OG boya solüsyonları ile reaksiyonu aynı sırada verilmiştir. Şekil 5.4 (b) gösterilen resimler ile Şekil 5.4. (a)'da verilen boya tutum miktarları karşılaştırıldığında bu polimerler ile anyonik boyaların verimli şekilde giderilemeyeceği açıktır. Şekil 5.4.

(b)'de alt sırada ise COP-65'in MB, RB ve CV boya solüsyonları ile reaksiyonu verilmiştir. 24 sa. sonunda kaydedilen resimlerden de görüldüğü üzere COP-65 aynı şartlar altında en fazla CV boyasını tutabilmektedir.

Sentezlenen polimerlerin her ikisinin de katyonik boyalara karşı seçici davranması, seçiciliğin adsorbent ile adsorban arasında meydana gelmiş bir yük etkileşiminden kaynaklanabileceği fikrini doğurmuştur. Bu durumun açıklığa kavuşturulması amacı ile her iki polimer malzemenin de yüzey yükü değerleri Zeta Potansiyeli ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. COP-65 ve COP-66 için ölçüm sonucunda elde edilen değerler sırası ile -14,6 mV ve -8,53 mV'tur. Yüzey yüklerinin negatif olarak ölçülmesi, malzeme yüzeylerinin anyonik şekilde yüklendiği anlamına gelmektedir. Bu durum di-sülfid bağlarını oluşturan kükürt atomlarındaki yalnız çiftlerden kaynaklanmaktadır (Mahto ve ark., 2014). Sentez kısmında da belirtildiği üzere, bu çalışmadaki polimerler, tiyol uçlu monomerlerden meydana gelmektedir. Sonuçta oluşan ağ yapılı polimerin yüzeylerinde yüksek miktarda tiyol grupları bulunmakta bu da yüzeyde yalnız çiftlerin konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Ayrıca ağ yapılı polimerin dallarında mevcut ester grupları yüzeyin negatif yüklenmesine katkıda bulunmaktadır. Polimerler için belirlenen yüzey yükünün negatif olması, bu malzemelerin neden katyonik boyalara (+ yüklü uç) karşı daha seçici davrandığını da göstermektedir. Anyonik boyalarda ise adsorbent ile adsorban arasındaki elektriksel yüklerin zıtlığı bu boyaların polimerler tarafından tutulmasını engellemektedir.

Diğer taraftan en fazla adsorplanan boyanın CV olması yalnızca yukarıdaki yaklaşım ile açıklanamaz. Çünkü deneylerde kullanılan her 3 katyonik boya da aynı miktarda pozitif yüke sahiptir. Ayrıca CV molekülü diğer boyaların moleküllerinden daha büyüktür. Bu nedenle, aslında CV boyanın diğerlerine göre daha az tutulmuş olması gerekir. Bütün bu olasılıkları göz önüne alındığında, yüzey yüklerinin benzer yükleri reddetmesi için bir elektrostatik bariyer oluşturduğu kesindir ancak boya tutum miktarları kullanılan polimerlerin şişme özelliğine göre de değişmiştir.

Çalışmada sentezlenen polimerlerin, farklı pH değerlerindeki ortamlarda, protondan arındırma işlemine maruz kalabilmeleri sebebi ile boya tutum çalışmaları farklı pH değerlerinde hazırlanan boya solüsyonları ile tekrarlanmıştır. Şekil 5.5. farklı pH değerleri için COP-65 ve COP-66 polimerleri tarafından tutulan boya miktarlarını göstermektedir.



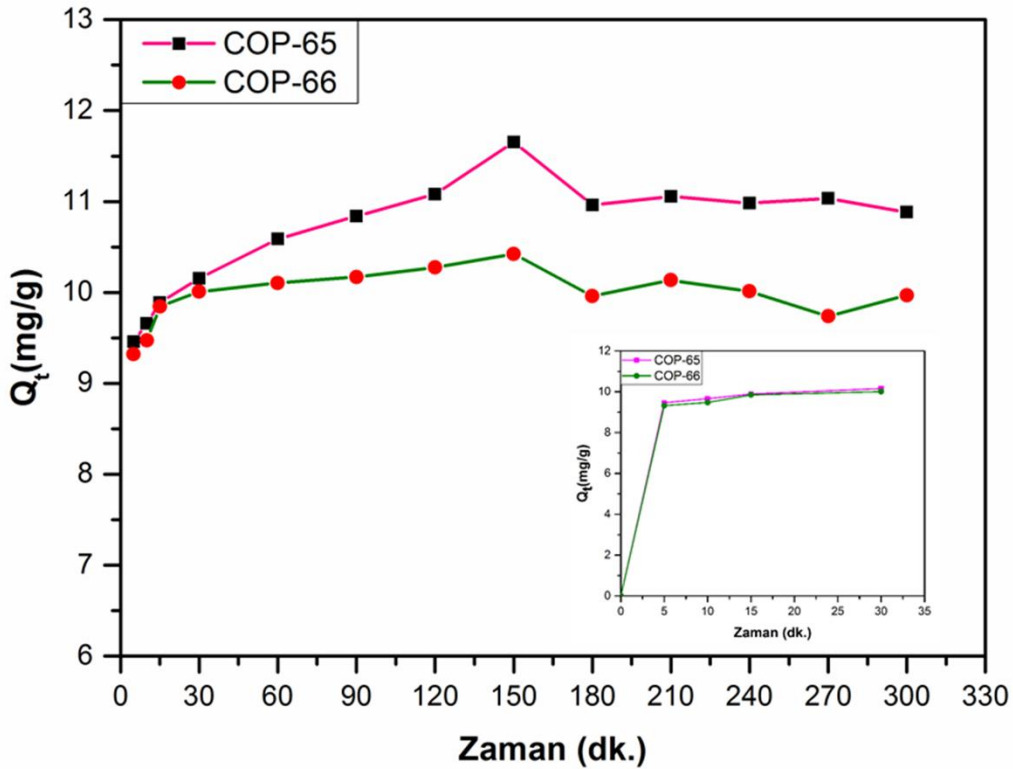
Şekil 5.5. Katyonik boyaların çeşitli pH solüsyonlarındaki adsorpsiyon miktarları (a) COP-65 (b) COP-66

Şekil 5.5. (a) ve (b)'de görüldüğü üzere, düşük pH değerlerinde sistemdeki hidrojen iyonu ( $H^+$ ) yoğunluğunun yüksek olması, polimer yüzeyindeki negatifliğin azalmasına ve sonuç olarak pozitif yüklü katyonik boyaların daha az tutulmasına neden olmuştur. pH değerinin 2,0'dan 8,0'a doğru yükselmesi, her iki polimer için de tutulan boya miktarlarının, dalgalanmalar dikkate alınmazsa, genel olarak artmasına ve pH 8,0'da açıkça en yüksek miktara ulaşmasına neden olmuştur. Çünkü pH değeri 2,0'dan 8,0'a doğru artarken sulu ortamdaki hidrojen iyonu ( $H^+$ ) yoğunluğu azalmakta ve bu nedenle polimer yüzeyi daha fazla pozitif yüklü boya tutabilmektedir. Negatif yüklü yüzeylere sahip polimerlerin pH 7,0'dan daha yüksek değerlerdeki sulu ortamlarda fazladan

hidroksit iyonları ( $\text{OH}^-$ ) sebebiyle yüzeylerinde negatifliğin arttığı bilinmektedir (Doğan ve ark., 2004). Yapılan deneyler pH 8,0 değerinde COP-65 ve COP-66 polimerlerinin maksimum negatif yüke sahip olduğunu,  $\text{OH}^-$  iyonları ile yüklenen polimer yüzeyleri ile katyonik boya molekülleri arasında önemli miktarda elektrostatik çekim sonucunda maksimum boya tutumunun meydana geldiğini göstermektedir. Diğer taraftan, daha yüksek pH değerlerinde, katyonik boyaların ortamdaki yüksek miktarda  $\text{OH}^-$  iyonları ile etkileşmesi boya moleküllerinin pozitif yükünü azaltmakta (Doğan ve ark., 2004) ve sonuçta polimer tarafından elektrostatik etki ile tutulabilecek boya miktarı da azalmaktadır.

Tez çalışması için seçilen tüm boyalar ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen, ayrıca farklı pH değerlerinde katyonik boyalar kullanılarak yapılan deneyler sentezlenen polimerlerin en fazla CV boyasını tutabildiğini göstermiştir. Bu nedenle boya tutumunda temas süresi, sıcaklık ve konsantrasyonun etkileri bu boya kullanılarak incelenmiştir.

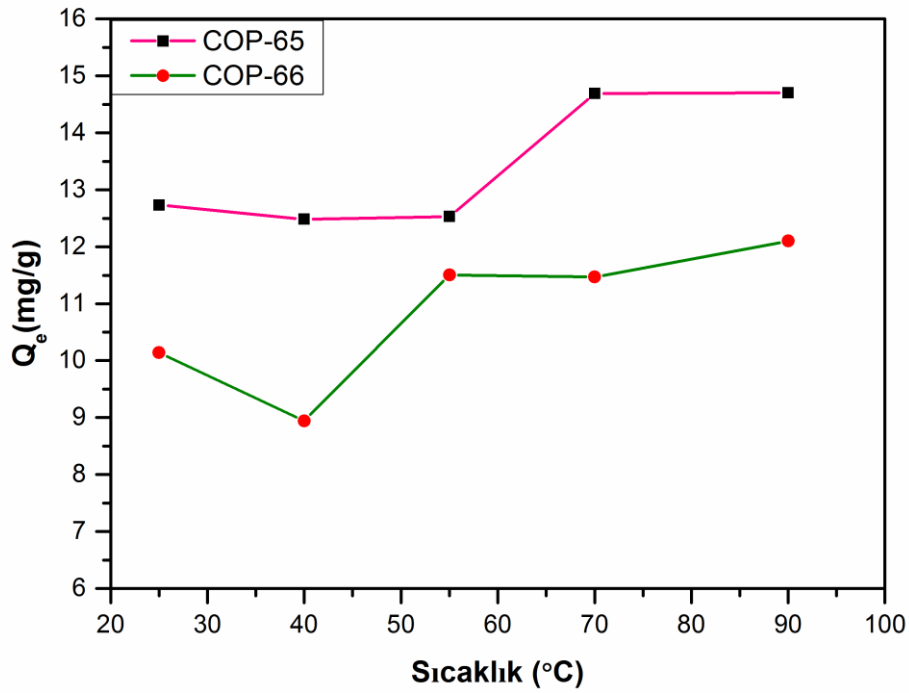
Şekil 5.6. COP-65 ve COP-66 polimerleri ile CV boyasının adsorplanma miktarını temas süresinin fonksiyonu olarak göstermektedir. Şekil içi olarak verilen grafik özellikle ilk 5 dakikada gerçekleşen tutum miktarını göstermek amacıyla verilmiştir.



Şekil 5.6. Temas süresinin COP-65 ve COP-66 polimerlerinin CV boya tutum miktarı üzerine etkisi, (iç grafik polimerlerin ilk 30 dk.'da adsorpladıkları boya miktarını göstermektedir)

Temas süresinin CV boya tutumu üzerindeki etkisi, 500 mg/L sulu CV solüsyon konsantrasyonunda, 100 mg COP-65 veya COP-66 polimerler kullanılarak, oda sıcaklığı ve pH 8,0 şartlarında incelenmiştir. Şekil 5.6.'daki tutum miktarları incelendiğinde COP-65 ve COP-66 için toplam adsorplanan boyanın sırası ile % 82 ve % 79'lik miktarını ilk 5 dk.'da gerçekleştirdiği, geri kalan miktarın ise toplam 150 dk.'da tutulabildiği görülmektedir. İç resimde gösterildiği üzere ilk 5 dakikalık yüksek miktarda adsorpsiyon sonrası tutum 30. dakikaya kadar hızlı şekilde devam etmekte daha sonrasında ise yavaşlamaktadır. Bu durum gerek yüzey yükleri gerekse polimerlerin sahip olduğu gözeneklerle ilişkilendirilebilir. İlk aşamada elektrostatik çekim ve tamamıyla boş gözenekler sebebi ile yüksek miktarda boya tutumu gerçekleşmiş, belirli bir süre sonra polimer-boya yük dengesi ve polimer-solüsyon boya konsantrasyonu açısından fark azaldığından tutum miktarı da yavaşlamıştır (Ghorai ve ark., 2014). Yukarıda da bahsedildiği gibi COP-65 ve COP-66 polimerleri ile CV boyası arasında bir elektrostatik etkileşim oluşmuş, ayrıca polimerlerin şişme özelliğinden dolayı bir adsorpsiyon oluşmuştur. Deneyin toplam süresi dikkate alındığında her iki polimer için de maksimum tutum miktarına 150. dakikada ulaşılmıştır. Bu süreden sonra tutulan bir miktar boyanın geri bırakıldığı görülmektedir. 180. dk. sonunda COP-65 ve COP-66 malzemeler tarafından tutulan boyanın sırasıyla % 7 ve % 5'lik kısmı geri bırakılmıştır. Bu durumun denge boya tutum miktarının aşılması ve ortamdaki konsantrasyon değişimine bağlı olarak yük dengesindeki değişimler sebebi ile meydana geldiği düşünülmektedir. Benzer durum polianilin ile fonksiyonlandırılmış manyetik nanoparçacıklarının malahit yeşili boya tutumu ile ilgili yapılan çalışmada da görülmüş ve maksimum boya tutumu sonrası, boyanın bir kısmının geri bırakılması malzemenin denge tutum seviyesine geri dönmesi şeklinde açıklanmıştır (Mahto ve ark., 2014).

Şekil 5.8. sıcaklık değişiminin, COP-65 ve COP-66 polimerlerinde tutulabilen CV boya miktarı üzerine etkisini göstermektedir. Deneyler 25, 40, 55, 70 ve 90 °C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. COP-65'in sıcaklığın fonksiyonu olarak tutulabilen boya miktarı eğrisi incelendiğinde, bu malzeme tarafından absorplanan CV boyası miktarı oda sıcaklığından 55 °C'ye (12,5 mg/g) kadar çok fazla miktarda değişmemektedir. Fakat sıcaklığın 70 °C'ye çıkarılması ile tutulan boya miktarında da ~ % 14 artış meydana gelmekte ve toplam tutum miktarı 14,6 mg/g olmaktadır. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi boya tutum miktarı açısından bir ilerlemeye neden olmamıştır.

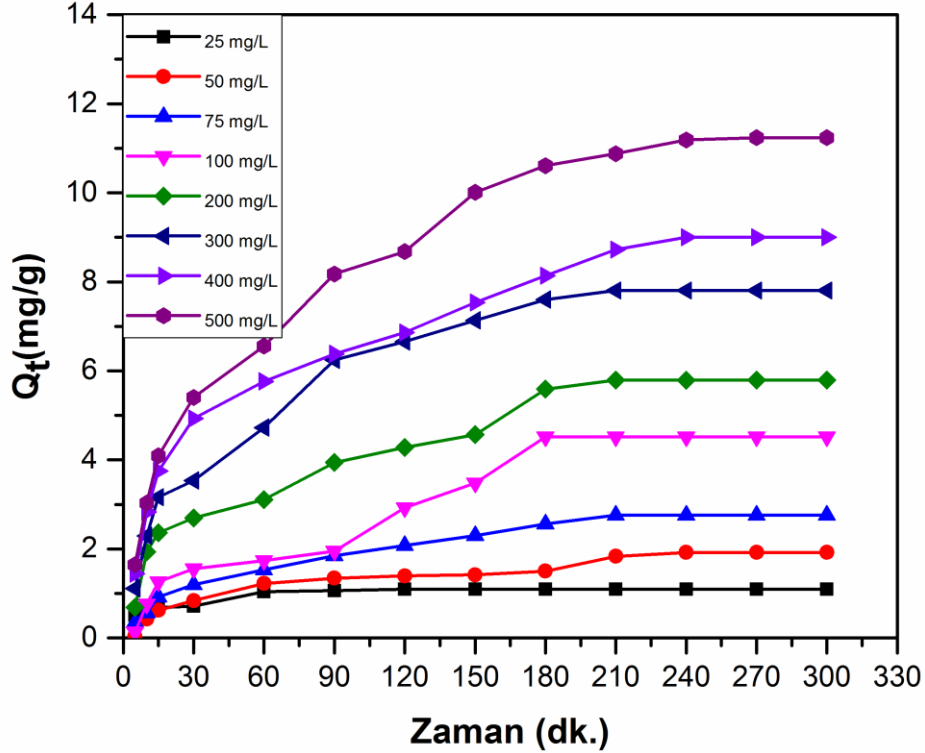


Şekil 5.7. Sıcaklık değişiminin COP-65 ve COP-66 polimerleri tarafından tutulan CV boya miktarı üzerinde etkisi

COP-66 polimeri kullanılması durumunda ise oda sıcaklığında tutulan miktara oranla asıl artışın 55 °C’de gerçekleştiği görülmektedir. Bu polimer tarafından oda sıcaklığı ve 55 °C’de tutulan boya miktarı sırası ile 8.9 mg/g ve 11.4 mg/g’dir. COP-65’te gözlemlenen davranışa benzer şekilde COP-66 içinde sıcaklığın yükseltilmesi ile ulaşılan boya tutum miktarında bir değişme görülmemiştir. Sıcaklığın artması hem boya moleküllerinin hareketinde bir artışa (daha yüksek difüzyon hızı) hem de polimerlerin şişme özelliği göstermesi nedeniyle daha fazla miktarda boyanın tutulabilmesine neden olmuştur. Polimerler ile farklı sıcaklıklarda yapılan boya tutum çalışmalarında da benzer durum görülmüştür. Sıcaklık artması ile polimerlerin iç yapısında şişme etkisi yaratılmakta ve polimerin şişmesi sonucu daha fazla boya adsorpladığı yapılan çalışmalarda rapor edilmektedir (Ghorai ve ark., 2014; Qin ve ark., 2015).

Şekil 5.9. başlangıç boya konsantrasyonu değişiminin, COP-65 polimerinde tutulabilen CV boya miktarı üzerine etkisini göstermektedir. Deneyler 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L olmak üzere sekiz farklı başlangıç boya konsantrasyon için, pH=8,0, 70 °C sıcaklık ve 300 dk. temas süresi şartlarında tekrarlanmıştır. Yukarıda temas süresinin boya tutumuna etkisi kısmında da tartışıldığı üzere, adsorpsiyon ilk

aşamada daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum konsantrasyon deneyleri için de geçerlidir.



**Şekil 5.8.** Farklı konsantrasyonlarda ki CV boya ile COP-65 polimerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi

Şekilden görüleceği üzere, konsantrasyondan bağımsız olarak tüm denemelerde ilk 15 dakikalık süreçte tutum oldukça hızlıdır. Burada göze çarpan bir diğer önemli sonuç da aynı zaman dilimi esas alındığında, başlangıç boya konsantrasyonundaki artışa paralel olarak adsorpsiyon kapasitesinin de artmasıdır. Bu bulgu, daha yüksek boya konsantrasyonuna sahip solüsyonlarda, daha yüksek olan yoğunluk farkının, boya tutumu için bir itici güç oluşturmasına bağlanabilir. Örneğin 25 mg/L konsantrasyondaki solüsyon için 15 dakikalık süreçte polimerce tutulabilen boya miktarı 0,682 mg/g iken bu değer 500 mg/L konsantrasyonda boya solüsyonu ile 4,1 mg/g'a yükselmektedir. Grafikten de görülebileceği üzere toplam deney süresi (300 dk.) sonunda da adsorpsiyon kapasitesi en düşük konsantrasyon için 1.099 mg/g iken en yüksek konsantrasyon için bu değer 11.238 mg/g olarak ölçülmüştür. Bu deneyden elde edilen bir diğer önemli bulgu da denge boya tutum sürelerinin başlangıç boya konsantrasyon miktarına bağlı olarak değişmesidir. Örneğin 25 mg/L'lik solüsyonda denge adsorpsiyon miktarına 60 dk.

sonunda ulaşılırken, 50, 75, 100 ve 200 mg/L'lik solüsyonlarda süre 180 dk.'ya, 300, 400 ve 500 mg/L'lik solüsyonlarda ise 240 dk.'ya ulaşmaktadır. Ortamda bulunan boya yoğunluğunun artması boya tutum miktarını artırdığından denge seviyesine ulaşma süresinin de artması beklenen bir durumdur. Buna ilaveten, düşük konsantrasyonlar için örneğin 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda adsorplanan boya miktarı, toplam boyanın % 88'idir. 500 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda ise toplam adsorplama miktarı % 80'e düşmektedir. Bu durum yüksek boya konsantrasyonlarında polimer için daha erken bir doyum noktası olduğu anlamına gelmektedir. Diğer taraftan 500mg/L konsantrasyondaki solüsyondan % 80 boya tutumu, 25 mg/L konsantrasyondaki solüsyondan % 88 boya tutumundan çok daha yüksek boya miktarlarına karşılık gelmektedir. Benzer sonuçlar farklı başlangıç konsantrasyonlarında MB'nin polianilin nanotüpler tarafından adsorpsiyonu için de belirtilmiştir (Ayad ve El-Nasr, 2010).

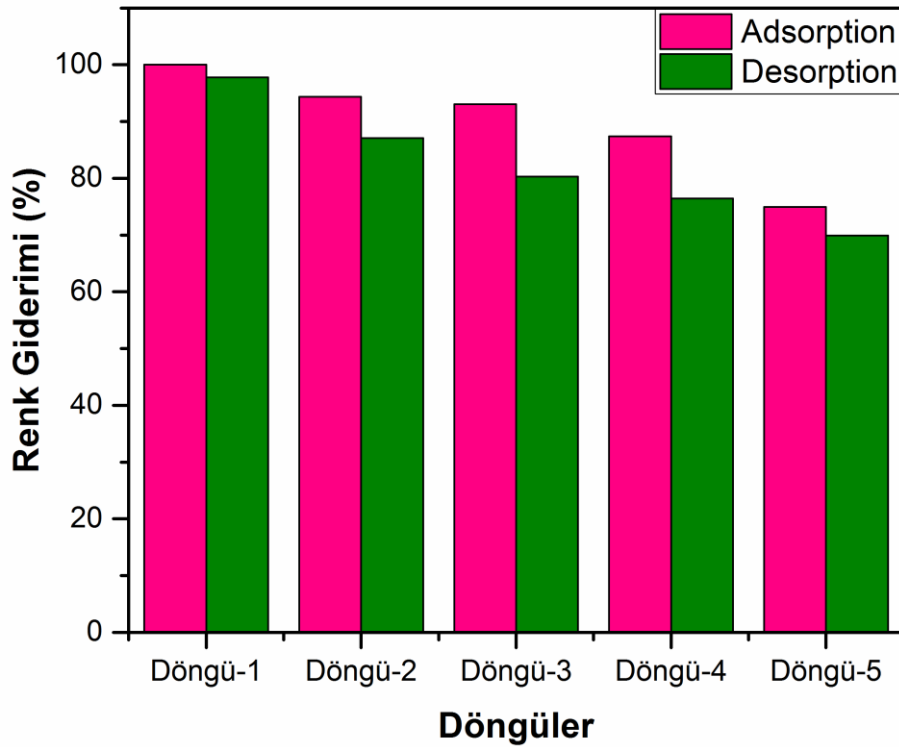
**Çizelge 5.3.** COP-65 polimerinin CV boya adsorpsiyon miktarının farklı adsorbentler ile karşılaştırılması

Adsorbent	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Aktif Karbon/Zn/Alginate polimeri	2	(Duraipandian ve ark., 2016)
Calotropis procera yaprağı	4.14	(Ali ve Muhammad, 2008)
Pirinç kabuğundan yapılmış aktif karbon	65	(Mohanty ve ark., 2006)
Yerli Selüloz	218.82	(Zhou ve ark., 2014)
Hindistan cevizi özü	2.56	(Namasivayam ve ark., 2001)
MOF	204,5	(Li ve ark., 2013)
Şeker kamışı elyafı	10.44	(Parab ve ark., 2009)
Jalshakti® polimeri	12.9	(Dhodapkar ve ark., 2007)
<b>COP-65</b>	<b>13.4</b>	<b>Bu çalışma</b>

Çizelge 5.3. bu çalışmada elde edilen COP-65 polimerinin, sulu çözeltilerden CV boyasının çıkarılması için daha önce kullanılan farklı adsorbentlerle adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmaktadır. CV boyasının COP-65 tarafından tutulma miktarı daha önce bildirilen diğer birçok adsorbentinkinden daha yüksek olup, sentezlenen polimerin sulu solüsyondan CV boyası çıkartılmasında yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen polimerlerin tekrar kullanılabilirliği; COP-65'in tekrarlı şekilde CV boya solüsyonuna maruz bırakılması ile incelenmiştir. Deneylerde temiz 100 mg polimer, 500 mg/L'lik konsantrasyonda, pH=8,0, 70 °C sıcaklık ve 24 sa. boyunca CV boya

çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Polimerin adsorpladığı boya miktarının tayin edilmesi sonrası, boya tutmuş polimer saf THF'ye daldırılmış ve yine 24 sa. süre ile oda sıcaklığında tuttuğu boyayı geri bırakması sağlanmıştır. İlk adsorpsiyonda tutulan boya miktarı % 100 kabul edilmiş ve devam eden basamaklardaki tutum ve geri bırakma miktarları bu % 100'lük değer üzerinden hesaplanmıştır. Bu deneyler 5 kez tekrar edilmiş ve her döngü için adsorplama ve geri bırakma(desorpsiyon) miktarları Şekil 5.10.'da verilmiştir.



Şekil 5.9. COP-65 ile CV boyası gideriminde tekrarlı kullanım performansı

Şekilde verilen döngüler için adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları incelendiğinde ilk döngü için geri bırakma miktarı % 98'dir. İkinci döngüde boya tutumu ilk döngüde tutulabilen boyanın ~% 95'i, geri bırakılan miktar ise adsorplanan miktarın ~ % 87'si kadardır. Üçüncü, dördüncü ve beşinci döngüler için tutma miktarları sırası ile % 93, % 87 ve % 75 iken geri bırakılan miktarlar aynı sıra ile % 80, % 76 ve % 64 tür. Hesaplanan değerlerden anlaşılacağı üzere özellikle 3. döngü sonrası hem adsorplanabilen hem de geri bırakılabilen boya miktarlarında önemli bir düşüş görülmektedir. Bu durum polimer tarafından adsorplanan boya moleküllerinin, desorpsiyon sırasında tamamen temizlenmemesi sonucu polimerin gözeneklerinde tıkanmalardan kaynaklanmaktadır.

Böylece, gözeneklerde kalan boya molekülleri tekrarlı döngülerde boya tutum miktarını azaltmaktadır. Tekrarlı boya tutum performansındaki düşüşe ilişkin benzer açıklamalar literatürde de bulunmaktadır. Bununla birlikte, polimerlerin tuttıkları boyaların temizlenmesinde HCl, NaOH, KOH ve çeşitli solventler kullanıldığı bilinmektedir (Gong ve ark., 2009; Singh ve ark., 2009; Saeed ve ark., 2010; Madadrang ve ark., 2012; Wang ve ark., 2012; Li ve ark., 2013). Fakat bu çözücülerin çevreyi kirletici özellikleri (örn HCl), bazılarının ise geri bırakılan boyayı da çözmeleri sebebi ile desorpsiyon miktarının hesaplanmaması gibi sebeplerden bu çalışmada tekrar kullanılabilirlik deneylerinde özellikle THF seçilmiş ve kullanılmıştır. Ayrıca THF kullanılmasının önemli nedenlerden birisi de THF'nin yaygın olarak kullanılan endüstriyel bir solvent olmasıdır (Patel ve ark., 2014).

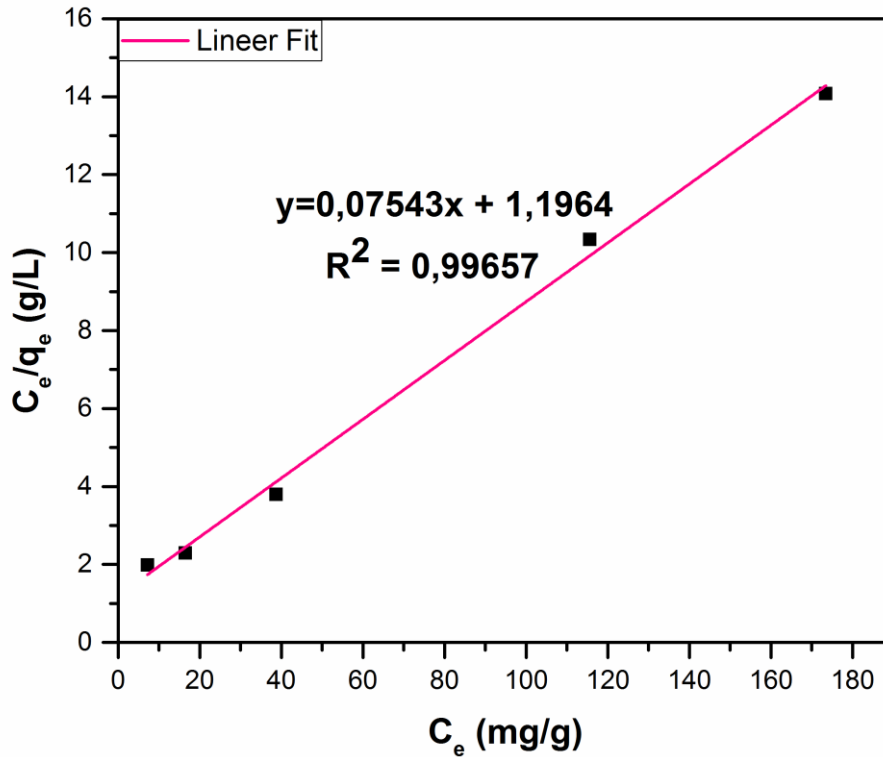
**Çizelge 5.4.** COP-65 polimerinin CV boya desorpsiyon oranının farklı adsorbentler ile karşılaştırılması

Kullanılan Adsorbent	Kullanılan Boya	Desorpsiyon Ortamı	Döngü Sayısı	Verim (%)	Referans
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PANI</b>	Malahit yeşili	Metanol	3	95	(Mahto ve ark., 2014)
<b>h-XG/SiO<sub>2</sub></b>	Metilen mavisi	pH=10	4	51	(Ghorai ve ark., 2014)
<b>PANI/<math>\alpha</math>-ZrP</b>	Metil turuncu	0,5 M KOH	5	80	(Wang ve ark., 2012)
<b>Karbon NTs</b>	Metilen mavisi	Etanol	3	46	(Gong ve ark., 2009)
<b>COP-65</b>	<b>Kristal mor</b>	<b>THF</b>	<b>5</b>	<b>64</b>	<b>Bu çalışma</b>

COP-65 tarafından elde edilen desorpsiyon oranları literatürdeki farklı adsorbentler ile karşılaştırılması Çizelge 5.4.'te verilmektedir. Çizelgeden de görüleceği üzere, bu çalışmada COP-65 polimerinin yeniden kullanılabilirliği döngü sayısı dikkate alındığında diğer adsorbentler ile yarışabilecek seviyededir.

Sentezlenen COP-65 polimerinde boya tutumunun uygunluğu Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla farklı konsantrasyonda hazırlanan (100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L) CV boya solüsyonları ile gerçekleştirilen tutum deneylerinde elde edilen değerler kullanılmıştır. Bölüm 3.3.6.1.'de verilen denklem 3.1. kullanılarak elde edilen Langmuir izotermi Şekil 5.10'da verilmektedir. Yine aynı denklemler kullanılarak hesaplanan  $q_m$  (birim ağırlık başına adsorplanan boya miktarı),  $K_L$  (Langmuir izoterm sabiti),  $R_L$  (dağılma katsayısı), ve  $R^2$  (korelasyon katsayısı) değerleri Çizelge 5.5.'te verilmektedir.  $q_m$  değeri elde edilen doğrunun eğiminden,  $K_L$  değeri ise doğrunun ekstrapolasyonu sonucu y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.  $R_L$  dağılma faktörü Çizelge 3.2.'de verildiği üzere  $0 \leq R_L \leq 1$  arasında değerler almakta ve

adsorpsiyon Langmuir modeline uygun gerçekleşiyor ise 0'dan büyük ve 1'den küçük değerlerde olması gerekmektedir. Korelasyon katsayısı 0 ile 1 arasında değerler almakta ve 1'e yaklaşması kullanılan izoterm modelinin deneysel verilerle daha iyi uyduğunu göstermektedir (Ho ve Wang, 2004).



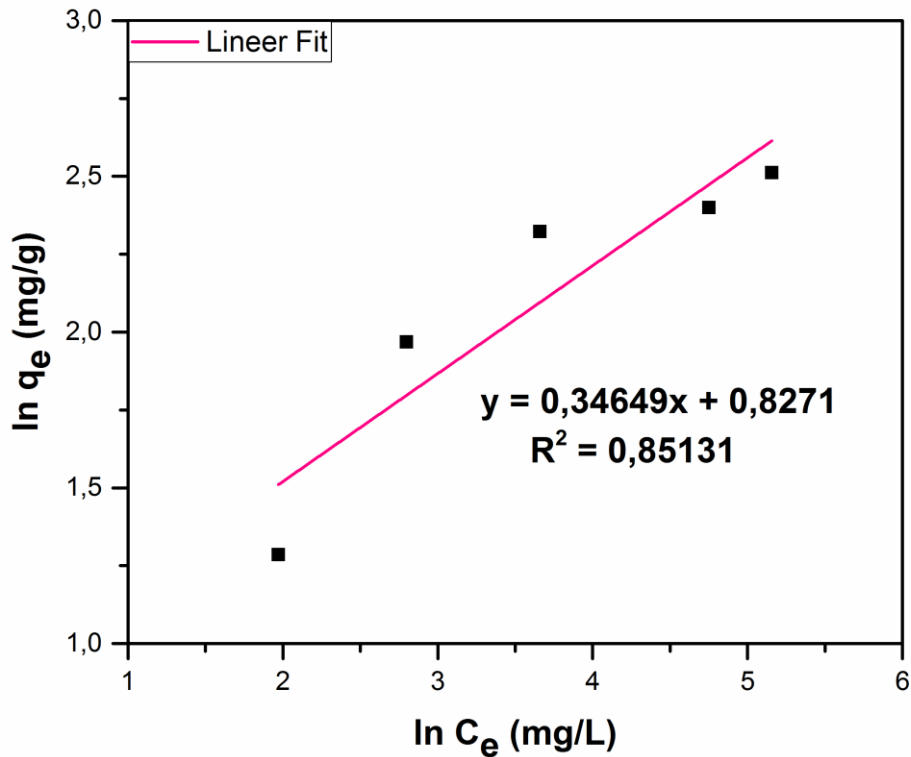
Şekil 5.10. COP-65 ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CV boya solüsyonlarında adsorplanan boya miktarları esas alınarak hesaplanan Langmuir izoterm grafiği

Çizelge 5.5. COP-65 ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CV boya solüsyonlarında adsorplanan boya miktarları esas alınarak hesaplanan Langmuir izoterm değerleri

Adsorbent	Boya	Langmuir izoterm değerleri			
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$
COP-65	CV	13,245	0,063	0,99829	0,99657

Şekil 5.10.'dan görüldüğü üzere deneysel sonuçlardan elde edilen Langmuir izotermi doğrusaldır. Çizelge 5.5.'de verildiği üzere  $q_m$  değeri 13,245 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer, Şekil 5.9.'da verilen 500 mg/L konsantrasyonu için adsorplanan maksimum boya miktarı (13,4 mg/g) ile uyum içindedir. Adsorpsiyon deneyleri için dağılma katsayısı  $R_L = 0,99829$  olarak bulunmuştur. Hatırlanacağı üzere

bu değerin 0 ile 1 arasında bulunması adsorpsiyonun Langmuir modeline uygun gerçekleştiği göstermektedir. Son olarak korelasyon katsayısı  $R^2 = 0,99657$  olarak elde edilmiş ve Langmuir izoterm modelinin deneysel datalar ile tam uyum içinde olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm modeli COP-65'in CV boyasını etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.



Şekil 5.11. COP-65 ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CV boya solüsyonlarında adsorplanan boya miktarları esas alınarak hesaplanan Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 5.6. COP-65 ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CV boya solüsyonlarında adsorplanan boya miktarları esas alınarak hesaplanan Freundlich izoterm değerleri

Adsorbent	Boya	Freundlich İzoterm Değerleri			
		$K_F$ (L/mg)	n	$R_L$	$R^2$
COP-65	CV	2,287	2,886	0,92267	0,85131

Bölüm 3.3.6.2.'de verilen denklem 3.3 kullanılarak elde edilen Freundlich izotermi Şekil 5.11.'de verilmektedir. Yine aynı denklem kullanılarak hesaplanan  $K_F$  (Freundlich sabiti), n (adsorpsiyon yoğunluğu sabiti),  $R_L$  ve  $R^2$  değerleri Çizelge 5.6.'da

verilmektedir.  $n$  değeri elde edilen doğrunun eğiminden,  $K_F$  değeri ise doğrunun ekstrapolasyonu sonucu  $y$  eksenini kestiği noktadan hesaplanmaktadır.

$n$  değeri Freundlich modelinin izoterm tipini vermekte ve 1'den büyük olması durumunda COP-65 malzemenin CV boyasının adsorpsiyon işlemi için elverişli olduğunu göstermektedir. Yine bu izoterm modelinde elde edilen  $R_L$  değeri 0,92267'dir ve bu değer 0 ile 1 arasındadır. Diğer taraftan korelasyon katsayısı  $R^2=0,85131$  olarak bulunmuştur. Bu durum Şekil 5.11'de verilen fit edilmiş doğrudan da görülmektedir.

Her iki modelden elde edilen sonuçlar CV boyasının COP-65 tarafından adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modelinden çok Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermektedir. Bu nedenle boya tutumunun homojen adsorbent yüzeyinde benzer bağlanma yerlerince gerçekleştirildiği söylenebilir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada kovalent organik polimer ailesine mensup COP-65 ve COP-66 polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bu polimerler ile belirlenen şartlar altında tekstil sektöründe yoğun olarak kullanılan toksik boyaların tutum performansı incelenmiştir. Bu amaçla, üç ve dört değerlikli alifatik tiyollere sahip monomerler, 80 °C gibi düşük bir sıcaklıkta sadece dimetil sülfoksit çözücü ortamında, monomer/çözücü oranı molce 1:5 olacak şekilde karıştırılmış ve monomerlerin oksidatif birleşme reaksiyonu sonucu 24 sa. süre sonunda disülfid bağlı gözenekli ağ yapısına sahip COP-65 ve COP-66 polimerleri üretilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin yapısal özellikleri FT-IR, elementel analiz ve BET kullanılarak belirlenmiştir. Monomerlerin FT-IR incelemesi sonucu spektrumunda 2557 cm<sup>-1</sup>'de yüksek şiddetli bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik monomerlerde mevcut fonksiyonel tiyol gruplarındaki S-H bağlarından kaynaklanmaktadır. Polimerlerin FT-IR spektrumunda bu pike rastlanılmaması monomerlerin polimerleşme reaksiyonunda harcandığını göstermektedir. Ayrıca COP-65 ve COP-66'ya ait spektrumlarında S-S bağlarının oluşumunu ifade eden 477 cm<sup>-1</sup> pozisyonundaki pikin varlığı bu çift bağlanma sonucu ağ yapılı malzemelerin sentezlenmesi olarak yorumlanmıştır. FT-IR analizinden elde edilen sonuçlar elementel analiz ile desteklenmiş ve elementel analiz ile deneysel sonuçların örtüştüğü görülmüştür. BET analizleri COP-65'in Cop-66'ya kıyasla hem daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu hem de daha büyük gözenek boyutunda üretilbildiğini ortaya koymuştur. COP-65 için elde edilen BET yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutları sırası ile 0,012 m<sup>2</sup>/g ve 12.26 nm olarak ölçülmüştür. Bu değerler COP-66 için sırası ile 0,005 m<sup>2</sup>/g ve 4,9 nm olarak ölçülmüştür. Her iki polimerden elde edilen sonuçlar sentezlenen malzemelerin mezo-gözenekli yapıda olduğunu göstermiştir.

Boya tutum çalışmalarında 100 mg polimer kullanılmıştır. Yapılan deneyler COP-65 ve COP-66 polimerlerinin kullanılan anyonik ve katyonik boyalardan seçici olarak katyonik boyaları tuttuğu ve bu boyalar arasında en fazla tutumun kristal mor (CV) boyası ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çalışmada boya tutumunda pH, sıcaklık, temas süresi, farklı başlangıç boya konsantrasyonlarının tutum üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar pH 8,0 değerinde COP-65 ve COP-66 polimerlerinin maksimum

negatif yüke sahip olduğunu, OH<sup>-</sup> iyonları ile yüklenen polimer yüzeyleri ile katyonik boya molekülleri arasında önemli miktarda elektrostatik çekim sonucunda maksimum boya tutumunun meydana geldiğini göstermiştir. Ortam sıcaklığının boya tutumuna etkisi 90 °C'ye kadar olan sıcaklıklar için test edilmiş, COP-66 tarafından adsorplanan boya miktarı oda sıcaklığından 40 °C'ye kadar bir değişim görülmezken 55 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde tutulan boya miktarında ~ % 22'lik bir artış elde edilmiştir. COP-65 tarafından absorplanan boya miktarında oda sıcaklığından 55 °C'ye kadar bir değişim görülmezken 70 °C sıcaklıkta yapılan deneyler tutulan boya miktarında ~ % 14'lük bir artış olduğunu göstermiştir. Bu sıcaklığın üzerinde adsorplama miktarında bir değişim görülmemiştir. Sıcaklığın artması ile boya tutumunda meydana gelen artış hem boya moleküllerinin difüzyon hızının artması hem de polimerlerin şişme özelliğine bağlanmıştır. Polimerlerin boya tutum hızları farklı temas süreleri boyunca tutulan boya miktarı belirlenerek incelenmiştir. Yapılan deneyler toplam tutulan boya miktarının % 87'lik kısmının ilk yarım saatte gerçekleştiği, denge tutum miktarına ise 180 dk.'da ulaşıldığını göstermiştir. İlk başlarda görülen yüksek adsorplama oranları boya ve polimer yüzeyleri arasındaki yüksek elektrostatik çekim ve polimer bünyesinde bulunan tamamıyla boş gözeneklerin varlığına bağlanmıştır. Adsorpsiyon sürecinde yavaşlama ve doyum polimer-boya yük dengesinin kurulması ve polimer-solüsyon boya konsantrasyonu arasındaki farkın azalması ile açıklanmıştır. Boya tutum çalışmaları başlangıç boya konsantrasyonundaki artışa paralel olarak tutulabilen boya miktarında da artış olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca boya tutum miktarının dengeye ulaşma hızının da başlangıç boya konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Farklı koşullar altında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri bu çalışmada en yüksek boya tutumunun COP-65 polimeri ile pH=8,0, 70 C, 300 dk., 500 mg/L konsantrasyonda CV boyası ile gerçekleştiğini göstermiştir. 100 mg polimer numune ile bu şartlar altında 13.4 mg/g CV boyası tutulabilmektedir.

Geri dönüşüm çalışmaları, COP-65 polimeri kullanılarak CV boya tutumu üzerinden belirlenmiştir. Tekrarlı döngü deneyleri her döngüde hem adsorplanan hem de desorplanan boya miktarında bir düşünün olduğunu ve 5. döngü sonunda adsorpsiyon/desorpsiyon oranının 1. döngüde tutulan boya miktarına kıyasla % 74.9 / 63.5 değerlerine gerilediğini göstermiştir. Bu sonuç COP-65 polimerinin boyayı geri bıraktığı ve yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir.

Polimerlerin boya tutum davranışları, boya tutum deneylerinden elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması ile

değerlendirilmiştir. İzotermeler bu çalışmada sentezlenen polimerlerin boya tutum davranışının Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermiştir.

Tez çalışması, COP-65 ve COP-66 polimerinin kompleks olmayan reaksiyonlar ve düşük maliyetle elde edilebileceğini göstermiş ve özellikle COP-65 kovalent ağ yapılı organik polimerin atık sulardan toksik katyonik boya gideriminde potansiyel bir malzeme olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışma boya gideriminde pH, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi işletme şartlarının, tutulabilen boya miktarında önemli derecede değişime sebep olduğunu ortaya koymuştur.

## 6.2. Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında oksidatif birleşme reaksiyonu ile disülfid bağlı gözenekli ağ yapısına sahip COP-65 ve COP-66 polimerleri başarı ile sentezlenmiştir. Bu malzemelerin katyonik boya tutum performansları farklı deneysel koşullar altında tekrarlanarak optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışma özellikle COP-65 polimerinin atık boyaların gideriminde oldukça yüksek potansiyele sahip olduğunu ortaya koyması açısından önemlidir.

Çalışma sürecince yapısal inceleme ve adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, üretilen polimerlerin yapılarının daha yüksek performansa yönelik optimize edilebileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada sentez aşaması özellikle katalizörsüz ortamda polimerleşme esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Dolayısı ile maliyet kısmı gözetilmeksizin, sentez aşamasında değiştirilecek parametreler ile daha yüksek yüzey alanı ve tutumu yapılacak malzemeye özel boyut ayarlamasının yapılabileceği düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında optimize şartlarda üretilmiş polimerler ile atık boyaların dışında toksik metal iyonları ve toksik organik bileşiklerin de gideriminin mümkün olabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ahmad, A. L., Harris, W. A. ve Ooi, B. S., 2012, Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology, *Jurnal Teknologi*, 36 (1), 31–44.
- Ahmadi, M., Behin, J. ve Mahnam, A. R., 2016, Kinetics and thermodynamics of peroxydisulfate oxidation of Reactive Yellow 84, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20 (6), 644-650.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H. ve Walker, G. M., 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77 (1), 16-23.
- Aleboye, A., Daneshvar, N. ve Kasiri, M., 2008, Optimization of CI Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (5), 827-832.
- Ali, H. ve Muhammad, S. K., 2008, Biosorption of crystal violet from water on leaf biomass of *Calotropis procera*, *Journal of Environmental Science and Technology*, 1 (3), 143-150.
- Ali, N. ve El-Mohamedy, R., 2012, Microbial decolourization of textile waste water, *Journal of Saudi Chemical Society*, 16 (2), 117-123.
- Allen, S., McKay, G. ve Porter, J., 2004, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2), 322-333.
- Allen, S. ve Koumanova, B., 2005, Decolourisation of water/wastewater using adsorption, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40 (3), 175-192.
- Alver, E. ve Metin, A. Ü., 2012, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical engineering journal*, 200, 59-67.
- Ambrósio, S. T., Vilar Júnior, J. C., da Silva, C. A. A., Okada, K., Nascimento, A. E., Longo, R. L. ve Campos-Takaki, G. M., 2012, A biosorption isotherm model for the removal of reactive azo dyes by inactivated mycelia of *Cunninghamella elegans* UCP542, *Molecules*, 17 (1), 452-462.
- Attia, A. A., Rashwan, W. E. ve Khedr, S. A., 2006, Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment, *Dyes and Pigments*, 69 (3), 128-136.
- Ayad, M. M. ve El-Nasr, A. A., 2010, Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (34), 14377-14383.
- Ayed, L., Chaieb, K., Cheref, A. ve Bakhrouf, A., 2010, Biodegradation and decolorization of triphenylmethane dyes by *Staphylococcus epidermidis*, *Desalination*, 260 (1), 137-146.
- Azbar, N., Yonar, T. ve Kestioglu, K., 2004, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55 (1), 35-43.
- Badsha, M. A. H., 2015, Inventory and tertiary treatment of effluent from textile industries in Bangladesh, *UNESCO-IHE*.
- Bao, Y. ve Zhang, G., 2012, Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by *Salix psammophila*, *Energy Procedia*, 16, 1141-1146.

- Basak, D., Kumar, R. ve Ghosh, S., 2014, Telechelic Poly (disulfide) s and Related Block Copolymer, *Macromolecular Rapid Communications*, 35 (15), 1340-1344.
- Bell, J., Plumb, J. J., Buckley, C. A. ve Stuckey, D. C., 2000, Treatment and decolorization of dyes in an anaerobic baffled reactor, *Journal of Environmental Engineering*, 126 (11), 1026-1032.
- Ben, T., Ren, H., Ma, S., Cao, D., Lan, J., Jing, X., Wang, W., Xu, J., Deng, F. ve Simmons, J. M., 2009, Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area, *Angewandte Chemie*, 121 (50), 9621-9624.
- Bhatnagar, A. ve Jain, A., 2005, A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (1), 49-55.
- Bhattacharyya, K. G. ve Sarma, A., 2003, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder, *Dyes and Pigments*, 57 (3), 211-222.
- Bhole, A. G., Ingole, N. W. ve Hung, Y.-T., 2012, Biological wastewater treatment, *Handbook of Environment and Waste Management: Air and Water Pollution Control*, 1, 431.
- Brillas, E. ve Martínez-Huitle, C. A., 2015, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- Büyükdere, A., 2015, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojileri İle Aritılması Ve Geri Kazanılması, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Cancer, I. A. f. R. o., 2010, Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures, IARC Press, International Agency for Research on Cancer, p.
- Carneiro, P. A., Umbuzeiro, G. A., Oliveira, D. P. ve Zanoni, M. V. B., 2010, Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1), 694-699.
- Chang, C.-C. ve Emrick, T., 2014, Functional Polyolefins Containing Disulfide and Phosphoester Groups: Synthesis and Orthogonal Degradation, *Macromolecules*, 47 (4), 1344-1350.
- Chiou, M.-S. ve Li, H.-Y., 2002, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, 93 (2), 233-248.
- Christie, R., 2014, Colour chemistry, Royal Society of Chemistry, p.
- Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Matzger, A. J. ve Yaghi, O. M., 2005, Porous, crystalline, covalent organic frameworks, *Science*, 310 (5751), 1166-1170.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbart, F. ve Robert, C., 2007, Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Separation and Purification Technology*, 53 (1), 97-110.
- Daneshvar, N., Ayazloo, M., Khataee, A. ve Pourhassan, M., 2007, Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp, *Bioresource technology*, 98 (6), 1176-1182.
- Dawson, R., Adams, D. J. ve Cooper, A. I., 2011a, Chemical tuning of CO<sub>2</sub> sorption in robust nanoporous organic polymers, *Chemical Science*, 2 (6), 1173-1177.

- Dawson, R., Stöckel, E., Holst, J. R., Adams, D. J. ve Cooper, A. I., 2011b, Microporous organic polymers for carbon dioxide capture, *Energy & Environmental Science*, 4 (10), 4239-4245.
- DeBlase, C. R., Hernandez-Burgos, K., Silberstein, K. E., Rodríguez-Calero, G. G., Bisbey, R. P., Abruna, H. D. ve Dichtel, W. R., 2015, Rapid and efficient redox processes within 2D covalent organic framework thin films, *ACS nano*, 9 (3), 3178-3183.
- Debnath, S., Shome, A., Dutta, S. ve Das, P. K., 2008, Dipeptide-Based Low-Molecular-Weight Efficient Organogelators and Their Application in Water Purification, *Chemistry—A European Journal*, 14 (23), 6870-6881.
- Dhodapkar, R., Rao, N., Pande, S., Nandy, T. ve Devotta, S., 2007, Adsorption of cationic dyes on Jalshakti®, super absorbent polymer and photocatalytic regeneration of the adsorbent, *Reactive and Functional Polymers*, 67 (6), 540-548.
- Ding, S.-Y., Dong, M., Wang, Y.-W., Chen, Y.-T., Wang, H.-Z., Su, C.-Y. ve Wang, W., 2016, Thioether-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury (II), *Journal of the American Chemical Society*, 138 (9), 3031-3037.
- Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A. ve Özdemir, Y., 2004, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 109 (1), 141-148.
- Duraipandian, J., Rengasamy, T. ve Vadivelu, S., 2016, Experimental and Modeling Studies for the Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions using Eco-friendly Gracilaria corticata Seaweed Activated Carbon/Zn/Alginate Polymeric Composite Beads, *Journal of Polymers and the Environment*, 1-10.
- EAWAG, 2011, Gravity-Driven Membrane (GDM) Technology., Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (EAWAG).  
<http://www.eawag.ch/de/abteilung/eng/>: [18.12.2016].
- Fan, Z. L., Qin, X. J., Sun, H. X., Zhu, Z. Q., Pei, C. j., Liang, W. D., Bao, X. M., An, J., La, P. Q. ve Li, A., 2013, Superhydrophobic mesoporous graphene for separation and absorption, *ChemPlusChem*, 78 (10), 1282-1287.
- Feng, X., Chen, L., Honsho, Y., Saengsawang, O., Liu, L., Wang, L., Saeki, A., Irle, S., Seki, S. ve Dong, Y., 2012, An Ambipolar Conducting Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering, *Advanced materials*, 24 (22), 3026-3031.
- Fernandes, A. N., Almeida, C. A. P., Debacher, N. A. ve de Souza Sierra, M. M., 2010, Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat, *Journal of Molecular Structure*, 982 (1), 62-65.
- Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1), 144-152.
- Ferrero, F., 2015, Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17 (7), 1907-1915.
- Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment international*, 30 (7), 953-971.
- Freundlich, H., 1906, Über die Adsorption in Lösungen, W. Engelmann, p.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresource technology*, 79 (3), 251-262.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2013, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341 (6149), 1230444.

- Ghorai, S., Sarkar, A., Raoufi, M., Panda, A. B., Schönherr, H. ve Pal, S., 2014, Enhanced removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution using a nanocomposite of hydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum and incorporated nanosilica, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (7), 4766-4777.
- Goetz, C., 2008, Textile dyes: techniques and their effects on the environment with a recommendation for dyers concerning the green effect.
- Gong, J.-L., Wang, B., Zeng, G.-M., Yang, C.-P., Niu, C.-G., Niu, Q.-Y., Zhou, W.-J. ve Liang, Y., 2009, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2), 1517-1522.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. ve Lofrano, G., 2012, Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, 15-37.
- Gui, X., Wei, J., Wang, K., Cao, A., Zhu, H., Jia, Y., Shu, Q. ve Wu, D., 2010, Carbon nanotube sponges, *Advanced materials*, 22 (5), 617-621.
- Guo, M., Wang, H., Huang, D., Han, Z., Li, Q., Wang, X. ve Chen, J., 2016, Amperometric catechol biosensor based on laccase immobilized on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon (N-OMC)/PVA matrix, *Science and Technology of Advanced Materials*.
- Gupta, A., 2016, METAL ORGANIC FRAMEWORKS, Nanoshel LLC News <https://www.nanoshel.com/metal-organic-frameworks/>: [18.12.2016].
- Gupta, V., 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review, *Journal of environmental management*, 90 (8), 2313-2342.
- Gurav, J. L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Kang, E. S. ve Nadargi, D. Y., 2010, Silica aerogel: synthesis and applications, *Journal of Nanomaterials*, 2010, 23.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. ve Karaca, S., 2006, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1), 217-228.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K. ve Gürses, M. S., 2016, Dyeing and Dyeing Technology, In: *Dyes and Pigments*, Eds: Springer, p. 47-67.
- Hajati, S., Ghaedi, M., Karimi, F., Barazesh, B., Sahraei, R. ve Daneshfar, A., 2014, Competitive adsorption of Direct Yellow 12 and Reactive Orange 12 on ZnS: Mn nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2), 564-571.
- Haque, E., Lee, J. E., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Chang, J.-S., Jegal, J. ve Jhung, S. H., 2010, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1), 535-542.
- Haque, E., Jun, J. W. ve Jhung, S. H., 2011, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of Hazardous Materials*, 185 (1), 507-511.
- Hariz, I. B. ve Monser, L., 2014, Sulfide removal from petroleum refinery wastewater by adsorption on chemically modified activated carbon, *International Water Technology Journal*, 4 (4), 264-267.
- Hasan, Z. ve Jhung, S. H., 2015, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329-339.
- Ho, Y. ve Wang, C., 2004, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39 (6), 761-765.

- Hui, K., Chao, C. Y. H. ve Kot, S., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (1), 89-101.
- Hunger, K., 2007, Industrial dyes: chemistry, properties, applications, John Wiley & Sons, p.
- Işık, M. ve Sponza, D. T., 2008, Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater, *Separation and Purification Technology*, 60 (1), 64-72.
- Jayaprakash, J., Parthasarathy, A. ve Viraraghavan, R., 2016, Decolorization and degradation of monoazo and diazo dyes in Pseudomonas catalyzed microbial fuel cell, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35 (6), 1623-1628.
- Kapdan, I. K. ve Oztekin, R., 2006, The effect of hydraulic residence time and initial COD concentration on color and COD removal performance of the anaerobic-aerobic SBR system, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 896-901.
- Karcher, S., Kornmüller, A. ve Jekel, M., 2001, Cucurbituril for water treatment. Part I:: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes, *Water Research*, 35 (14), 3309-3316.
- Karcher, S., Kornmüller, A. ve Jekel, M., 2002, Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters, *Water Research*, 36 (19), 4717-4724.
- Karthikeyan, K., Nanthakumar, K., Shanthi, K. ve Lakshmanaperumalsamy, P., 2010, Response surface methodology for optimization of culture conditions for dye decolorization by a fungus, *Aspergillus niger* HM11 isolated from dye affected soil, *Iranian journal of microbiology*, 2 (4), 213-222.
- Ke, F., Qiu, L.-G., Yuan, Y.-P., Peng, F.-M., Jiang, X., Xie, A.-J., Shen, Y.-H. ve Zhu, J.-F., 2011, Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg 2+ from water, *Journal of Hazardous Materials*, 196, 36-43.
- Kerr, R. A., 2007, Global warming is changing the world, *Science*, 316 (5822), 188-190.
- Khehra, M. S., Saini, H. S., Sharma, D. K., Chadha, B. S. ve Chimni, S. S., 2006, Biodegradation of azo dye CI Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor, *Dyes and Pigments*, 70 (1), 1-7.
- Kılıçer, T., 2006, Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi. İnönü Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi*, 84.
- Kim, T.-H., Park, C., Yang, J. ve Kim, S., 2004, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1), 95-103.
- Kiron, M. I., 2011, Properties of Basic Dyes, [http://textilelearner.blogspot.com.tr/2011/03/definasion-properties-working-procedure\\_7918.html](http://textilelearner.blogspot.com.tr/2011/03/definasion-properties-working-procedure_7918.html): [20.12.2016].
- Kuhn, P., Antonietti, M. ve Thomas, A., 2008, Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (18), 3450-3453.
- Langmuir, I., 1916, THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), 2221-2295.
- Li, A., Sun, H.-X., Tan, D.-Z., Fan, W.-J., Wen, S.-H., Qing, X.-J., Li, G.-X., Li, S.-Y. ve Deng, W.-Q., 2011, Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption, *Energy & Environmental Science*, 4 (6), 2062-2065.

- Li, X., Zheng, L., Huang, L., Zheng, O., Lin, Z., Guo, L., Qiu, B. ve Chen, G., 2013, Adsorption removal of crystal violet from aqueous solution using a metal-organic frameworks material, copper coordination polymer with dithiooxamide, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (5), 2857-2864.
- Lin, L., Lin, Y., Li, C., Wu, D. ve Kong, H., 2016, Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water, *International Journal of Mineral Processing*, 148, 32-40.
- Liu, C.-H., Wu, J.-S., Chiu, H.-C., Suen, S.-Y. ve Chu, K. H., 2007, Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbents, *Water Research*, 41 (7), 1491-1500.
- Long, J. R. ve Yaghi, O. M., 2009a, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1213-1214.
- Long, J. R. ve Yaghi, O. M., 2009b, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1213-1214.
- Ma, H., Ren, H., Meng, S., Yan, Z., Zhao, H., Sun, F. ve Zhu, G., 2013, A 3D microporous covalent organic framework with exceedingly high C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbon/CH<sub>4</sub> selectivity, *Chemical Communications*, 49 (84), 9773-9775.
- Madarang, C. J., Kim, H. Y., Gao, G., Wang, N., Zhu, J., Feng, H., Goring, M., Kasner, M. L. ve Hou, S., 2012, Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal, *ACS applied materials & interfaces*, 4 (3), 1186-1193.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Çınarlı, A. ve Özgen, Ö., 2011, REMOVAL OF ASTROZON RED FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THE ADSORBENTS PRODUCED FROM LIGNITE COAL, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 8 (1).
- Mahto, T. K., Chowdhuri, A. R. ve Sahu, S. K., 2014, Polyaniline-functionalized magnetic nanoparticles for the removal of toxic dye from wastewater, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (19).
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C. ve Wang, C.-H., 2016, Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies, *Bioresource technology*, 200, 350-359.
- Marcì, G., Mele, G., Palmisano, L., Pulito, P. ve Sannino, A., 2006, Environmentally sustainable production of cellulose-based superabsorbent hydrogels, *Green Chemistry*, 8 (5), 439-444.
- Martín, C. F., Stöckel, E., Clowes, R., Adams, D. J., Cooper, A. I., Pis, J. J., Rubiera, F. ve Pevida, C., 2011, Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (14), 5475-5483.
- Mastalerz, M., 2008, The Next Generation of Shape-Persistent Zeolite Analogues: Covalent Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (3), 445-447.
- McKay, G. ve Al Duri, B., 1987, Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 22 (3), 145-156.
- McKeown, N. B. ve Budd, P. M., 2010, Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials, *Macromolecules*, 43 (12), 5163-5176.
- Millipore, M., 1980, Ion Exchange, <http://www.merckmillipore.com/TR/tr/water-purification/learning-centers/tutorial/purification-techniques/ion->

[exchange/Y2eb.qB.k.EAAAFaw5twFMvS.nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.tr%2F&bd=1](https://www.google.com.tr/exchange/Y2eb.qB.k.EAAAFaw5twFMvS.nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.tr%2F&bd=1): [18.12.2016].

- Mohammed, M., Shitu, A. ve Ibrahim, A., 2014, Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review, *Research Journal of Chemical Sciences ISSN*, 2231, 606X.
- Mohan, D. ve Pittman, C. U., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2), 762-811.
- Mohanty, K., Naidu, J. T., Meikap, B. ve Biswas, M., 2006, Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (14), 5165-5171.
- Monash, P. ve Pugazhenth, G., 2009, Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature, *Adsorption*, 15 (4), 390-405.
- Mukherjee, A., Gupta, B. ve Chowdhury, S., 1999, Separation of dyes from cotton dyeing effluent using cationic polyelectrolytes, *American dyestuff reporter*, 88 (2), 25-28.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. ve Das, S. K., 2009, Adsorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (1), 14-26.
- Namasivayam, C., Kumar, M. D., Selvi, K., Begum, R. A., Vanathi, T. ve Yamuna, R., 2001, 'Waste' coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomass and Bioenergy*, 21 (6), 477-483.
- Nguyen, T. A., Fu, C.-C. ve Juang, R.-S., 2016, Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads, *Chemical engineering journal*, 304, 313-324.
- Noroozi, B. ve Sorial, G. A., 2013, Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 25 (3), 419-429.
- O'Keeffe, M., 2009, Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1215-1217.
- Ono, T., Sugimoto, T., Shinkai, S. ve Sada, K., 2008, Molecular design of superabsorbent polymers for organic solvents by crosslinked lipophilic polyelectrolytes, *Advanced Functional Materials*, 18 (24), 3936-3940.
- Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. ve Zheng, S., 2009, Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, *Chemical engineering journal*, 151 (1), 19-29.
- Parab, H., Sudersanan, M., Shenoy, N., Pathare, T. ve Vaze, B., 2009, Use of agro-industrial wastes for removal of basic dyes from aqueous solutions, *CLEAN—Soil, Air, Water*, 37 (12), 963-969.
- Patel, H. A., Karadas, F., Canlier, A., Park, J., Deniz, E., Jung, Y., Atilhan, M. ve Yavuz, C. T., 2012, High capacity carbon dioxide adsorption by inexpensive covalent organic polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (17), 8431-8437.
- Patel, H. A., Karadas, F., Byun, J., Park, J., Deniz, E., Canlier, A., Jung, Y., Atilhan, M. ve Yavuz, C. T., 2013, Highly Stable Nanoporous Sulfur-Bridged Covalent Organic Polymers for Carbon Dioxide Removal, *Advanced Functional Materials*, 23 (18), 2270-2276.
- Patel, H. A., Yavuz, M. S. ve Yavuz, C. T., 2014, Exceptional organic solvent uptake by disulfide-linked polymeric networks, *Rsc Advances*, 4 (46), 24320-24323.

- Pereira, L. ve Alves, M., 2012, Dyes—Environmental Impact and Remediation, In: Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Eds: Malik, A. ve Grohmann, E., *Dordrecht*: Springer Netherlands, p. 111-162.
- Periasamy, K. ve Namasivayam, C., 1994, Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (2), 317-320.
- Perry Iv, J. J., Perman, J. A. ve Zaworotko, M. J., 2009, Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1400-1417.
- Pinterest, 2016, Mauveine, <https://nl.pinterest.com/pin/196680708700189848/>:
- Qin, J., Qiu, F., Rong, X., Yan, J., Zhao, H. ve Yang, D., 2015, Adsorption behavior of crystal violet from aqueous solutions with chitosan–graphite oxide modified polyurethane as an adsorbent, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (17).
- Rabbani, M. G. ve El-Kaderi, H. M., 2011, Template-free synthesis of a highly porous benzimidazole-linked polymer for CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> storage, *Chemistry of Materials*, 23 (7), 1650-1653.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1), 70-80.
- Rosenthal, E. Q., Puskas, J. E. ve Wesdemiotis, C., 2011, Green polymer chemistry: Living dithiol polymerization via cyclic intermediates, *Biomacromolecules*, 13 (1), 154-164.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. ve Sing, K. S., 2013, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, p.
- Saeed, A., Sharif, M. ve Iqbal, M., 2010, Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1), 564-572.
- Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S., Jani, S. M., Ayob, M. K., Chee, K. L., Khiew, P. S. ve Chiu, W. S., 2011, Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution, *Bioresource technology*, 102 (15), 7237-7243.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A. ve Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280 (1), 1-13.
- Samantaa, A. K. ve Agarwal, P., 2009, Application of natural dyes on textiles, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34, 384-399.
- Segneanu, A. E., Orbeci, C., Lazau, C., Sfirloaga, P., Vlazan, P., Bandas, C. ve Grozescu, I., 2013, Waste water treatment methods, InTech Publishing, p.
- Shahid, M. ve Mohammad, F., 2013, Recent advancements in natural dye applications: a review, *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331.
- Sharma, S. K., 2015, Green Chemistry for dyes removal from waste water: research trends and applications, John Wiley & Sons, p.
- Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C. ve Tang, H., 2007, Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1), 567-574.
- Singh, V., Sharma, A. K. ve Sanghi, R., 2009, Poly (acrylamide) functionalized chitosan: An efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 327-335.

- Sonmez, H. B. ve Wudl, F., 2005, Cross-linked poly (orthocarbonate) s as organic solvent sorbents, *Macromolecules*, 38 (5), 1623-1626.
- Spitler, E. L. ve Dichtel, W. R., 2010, Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks, *Nature chemistry*, 2 (8), 672-677.
- Sponza, D. ve Işık, M., 2002, Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, *Enzyme and Microbial Technology*, 31 (1), 102-110.
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M.-L. ve Strehaiano, P., 2004, Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system, *Chemical engineering journal*, 99 (2), 169-176.
- Şahan, A., 2007, Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, *ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana*.
- Thakur, I. S., 2011, Environmental biotechnology: basic concepts and applications, IK International, p.
- Thu, K., Chakraborty, A., Saha, B. B. ve Ng, K. C., 2013, Thermo-physical properties of silica gel for adsorption desalination cycle, *Applied Thermal Engineering*, 50 (2), 1596-1602.
- Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2009, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1257-1283.
- Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klöck, C., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2009, A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (13), 4570-4571.
- Venkataraman, K., 2012, The chemistry of synthetic dyes, Elsevier, p.
- Volikov, A. B., Ponomarenko, S. A., Konstantinov, A. I., Hatfield, K. ve Perminova, I. V., 2016, Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from aqueous phase using humics-modified silica gel, *Chemosphere*, 145, 83-88.
- Wang, H., Su, J. Q., Zheng, X. W., Tian, Y., Xiong, X. J. ve Zheng, T. L., 2009, Bacterial decolorization and degradation of the reactive dye Reactive Red 180 by *Citrobacter* sp. CK3, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63 (4), 395-399.
- Wang, L., Wu, X.-L., Xu, W.-H., Huang, X.-J., Liu, J.-H. ve Xu, A.-W., 2012, Stable organic–inorganic hybrid of polyaniline/ $\alpha$ -zirconium phosphate for efficient removal of organic pollutants in water environment, *ACS applied materials & interfaces*, 4 (5), 2686-2692.
- Wang, S. ve Zhu, Z. H., 2006, Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 946-952.
- Waring, D. R. ve Hallas, G., 2013, The chemistry and application of dyes, Springer Science & Business Media, p.
- Wikimedia, 2013, Zeolite-ZSM-5-3D-vdW, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeolite-ZSM-5-3D-vdW.png>; [13.01.2016].
- Wikipedia, 2016a, Methylene Blue, [https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene\\_blue](https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue); [20.12.2016].
- Wikipedia, 2016b, Methyl Orange, [https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl\\_orange](https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_orange); [20.12.2016].

- Wojnárovits, L. ve Takacs, E., 2008, Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: an overview, *Radiation Physics and Chemistry*, 77 (3), 225-244.
- Wu, F.-C. ve Tseng, R.-L., 2008, High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (3), 1256-1267.
- Wu, J.-S., Liu, C.-H., Chu, K. H. ve Suen, S.-Y., 2008, Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *Journal of membrane science*, 309 (1), 239-245.
- Xie, G., Xi, P., Liu, H., Chen, F., Huang, L., Shi, Y., Hou, F., Zeng, Z., Shao, C. ve Wang, J., 2012, A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (3), 1033-1039.
- Xu, H., Chen, X., Gao, J., Lin, J., Addicoat, M., Irlle, S. ve Jiang, D., 2014, Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering, *Chemical Communications*, 50 (11), 1292-1294.
- Xue, Z., Sun, Z., Cao, Y., Chen, Y., Tao, L., Li, K., Feng, L., Fu, Q. ve Wei, Y., 2013, Superoleophilic and superhydrophobic biodegradable material with porous structures for oil absorption and oil-water separation, *Rsc Advances*, 3 (45), 23432-23437.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. ve Ang, H. M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- Yavuz, C. T., 2012, Covalent Organic Polymers (COPs), Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), <http://yavuz.kaist.ac.kr/p/covalent-organic-polymers-cops.html>: [18.12.2016].
- Yelmez, Z. B., 2015, Deri Endüstrisi Arıtılmış Atıksularındaki Koi'nin Ozon Oksidasyonu İle Giderimi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yu, J.-T., Chen, Z., Sun, J., Huang, Z.-T. ve Zheng, Q.-Y., 2012, Cyclotricatechylene based porous crystalline material: Synthesis and applications in gas storage, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (12), 5369-5373.
- Yu, S.-B., Lyu, H., Tian, J., Wang, H., Zhang, D.-W., Liu, Y. ve Li, Z.-T., 2016, A polycationic covalent organic framework: a robust adsorbent for anionic dye pollutants, *Polymer Chemistry*, 7 (20), 3392-3397.
- Yuan, D., Lu, W., Zhao, D. ve Zhou, H. C., 2011, Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities, *Advanced materials*, 23 (32), 3723-3725.
- Zaoyan, Y., Ke, S., Guangliang, S., Fan, Y., Jinshan, D. ve Huanian, M., 1992, Anaerobic-aerobic treatment of a dye wastewater by combination of RBC with activated sludge, *Water Science and Technology*, 26 (9-11), 2093-2096.
- Zehra, T., Priyantha, N., Lim, L. B. ve Iqbal, E., 2015, Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam V: removal of Congo red dye from aqueous solution by peat, *Desalination and Water Treatment*, 54 (9), 2592-2600.
- Zhang, L., Liu, Y., Wang, S., Liu, B. ve Peng, J., 2015, Selective removal of cationic dyes from aqueous solutions by an activated carbon-based multicarboxyl adsorbent, *Rsc Advances*, 5 (121), 99618-99626.
- Zhang, Y., Wei, S., He, Y., Nawaz, F., Liu, S., Zhang, H. ve Xiao, F.-S., 2010, Solvothermal synthesis of carboxyl and amido functionalized mesoporous resins for water treatments, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (22), 4609-4614.

Zhou, Y., Zhang, M., Wang, X., Huang, Q., Min, Y., Ma, T. ve Niu, J., 2014, Removal of crystal violet by a novel cellulose-based adsorbent: Comparison with native cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (13), 5498-5506.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Mehmet Şahin ATAŞ  
**Uyruğu** : TC  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Birecik/22.09.1989  
**Telefon** : 0(507) 609 4863  
**Faks** :  
**e-mail** : atassahin@selcuk.edu.tr

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Gaziantep Lisesi, Şahinbey/GAZİANTEP	2006
Üniversite	: Aksaray Üniversitesi, AKSARAY	2012
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, KONYA	-
Doktora	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

### YABANCI DİLLER

İngilizce